

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

013206902

WPI Acc No: 2000-378776/ 200033

XRAM Acc No: C00-114829

XRPX Acc No: N00-284500

Toner for electrostatic image development used for image formation, e.g. electrophotographic - contains at least a binder resin and a magnetic oxide of iron chosen from predetermined group of metallic elements

Patent Assignee: CANON KK (CANO)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 11249335	A	19990917	JP 9854931	A	19980306	200033 B

Priority Applications (No Type Date): JP 9854931 A 19980306

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 11249335	A		24	G03G-009/083	

Abstract (Basic): JP 11249335 A

NOVELTY - The toner for electrostatic image development contains at least a binder resin and a magnetic oxide of iron. 1 or more kind of metallic elements chosen from manganese, zinc, nickel, copper, cobalt, chromium, cadmium, aluminum, tin and magnesium is used as the magnetic oxide of iron. The binder resin contains at least the resultant of a vinyl group copolymer and a vinyl polyester resin.

DETAILED DESCRIPTION - The toner for electrostatic image development contains at least a binder resin and a magnetic oxide of iron. Magnetic oxide of iron consists of at least 0.2-4.0 weight percent (wt. %), desirably 0.2-0.8 wt. % of silicon element. 1 or more kinds of metallic elements chosen from Mn, Zn, Ni, Cu, Co, Cr, Cd, Al, Sn or Mg is used as the magnetic oxide of iron. The rate of iron element dissolution existing in 20 wt. % is 45 or 85% depending on the ratio (Bsi/Asi) multiply 100 where Bsi is the magnetic oxide of iron in silicon element and Asi is the content of all the silicon elements. The rate of iron element dissolution existing in 10 wt. % is 35 or 70% depending on the ratio (Csi/Asi) multiply 100 where Csi is content of silicon element. The binder resin contains at least the resultant of a vinyl group copolymer and a vinyl polyester resin. 2-60 weight parts (wt. pts) of component (G) insoluble in ethyl acetate and 40-98 wt. pts of component (S) dissolved in ethyl acetate is added to 100 wt. pts of the binder resin. The polyester resin component (Gp) and (Sp) in component (G) and (S) is 40 or 98 wt. % and 20 or 90 wt. %. The ratio of Sp:Gp is 0.5 or 1.

USE - For image formation like electrophotographic, electrostatic recording and electrostatic printing method.

ADVANTAGE - The composition and structure of the magnetic oxide of iron and binder resin in the magnetic toner is controlled. Thereby, dispersion of the magnetic oxide of iron in the binder resin is enabled. A toner excellent in fluidity or image development property is provided.

Dwg.0/7

Title Terms: TONER; ELECTROSTATIC; IMAGE; DEVELOP; IMAGE; FORMATION; ELECTROPHOTOGRAPHIC; CONTAIN; BIND; RESIN; MAGNETIC; OXIDE; IRON; CHOICE; PREDETERMINED; GROUP; METALLIC; ELEMENT

Derwent Class: A89; E37; G08; P84

International Patent Class (Main): G03G-009/083

International Patent Class (Additional): G03G-009/087

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A05-E01D; A12-L05C2; E31-P; E34; E35; G06-G05
Chemical Fragment Codes (M3):

01 A212 A313 A350 A424 A425 A426 A427 A428 A429 A430 A548 A940 A980
C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M417 M781 M903
M904 Q130 Q342 Q346 R022 R023 R036 R043 0033-CGC01-K 0033-CGC01-U
02 A212 A313 A350 A424 A425 A426 A427 A428 A429 A430 A548 A940 A980
C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M417 M781 M903
M904 Q130 Q342 Q346 R022 R023 R036 R043 0033-CGC02-K 0033-CGC02-U
03 A212 A313 A350 A424 A425 A426 A427 A428 A429 A430 A548 A940 A980
B114 B701 B712 B720 B831 C108 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M417
M781 M903 M904 Q130 Q342 Q346 R022 R023 R036 R043 0033-CGC03-K
0033-CGC03-U
04 A212 A313 A350 A424 A425 A426 A427 A428 A429 A430 A548 A940 A980
B114 B701 B712 B720 B831 C108 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M417
M781 M903 M904 Q130 Q342 Q346 R022 R023 R036 R043 0033-CGC04-K
0033-CGC04-U

Polymer Indexing (PS):

<01>

001 018; G0022-R D01 D51 D53; H0000; H0011-R; S9999 S1627 S1605

002 018; P0873 P0839 F41 D01 D51 D63; S9999 S1627 S1605

003 018; ND01; Q9999 Q6791; Q9999 Q8639 Q8617 Q8606; Q9999 Q8617-R
Q8606; K9745-R

004 018; R01135 D01 D11 D10 D50 D63 D84 F41 F89; A999 A475

Generic Compound Numbers: 0033-CGC01-K; 0033-CGC01-U; 0033-CGC02-K;
0033-CGC02-U; 0033-CGC03-K; 0033-CGC03-U; 0033-CGC04-K; 0033-CGC04-U

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-249335

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月17日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

G 0 3 G 9/083
9/087

G 0 3 G 9/08

3 0 1
3 2 5
3 3 1

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願平10-54931

(22) 出願日 平成10年(1998) 3月6日

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 小川 吉寛

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 富山 晃一

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 野沢 圭太

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 渡辺 敬介 (外1名)

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

(57) 【要約】

【課題】 低温環境や高温環境でも長期にわたり安定した転写性を示す静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【解決手段】 本発明は、結着樹脂及び磁性酸化鉄を少なくとも含有する静電荷像現像用トナーにおいて、該磁性酸化鉄は、鉄元素を基準として、Mn、Zn、Ni、Cu、Co、Cr、Cd、Al、Sn及びMgからなるグループから選択される1種以上の金属元素を0.2乃至4.0重量%含有し、さらに、ケイ素元素を0.2乃至0.8重量%含有しており、該磁性酸化鉄は、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が20重量%までに存在するケイ素元素の含有量 B_{Si} と該磁性酸化鉄中に存在する全ケイ素元素の含有量 A_{Si} との比 $(B_{Si}/A_{Si}) \times 100$ が45乃至85%であり、且つ該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が10重量%までに存在するケイ素元素の含有量 C_{Si} と該含有量 A_{Si} との比 $(C_{Si}/A_{Si}) \times 100$ が35乃至70%であり、該結着樹脂は、少なくともビニル系共重合体とポリエステル樹脂との反応生成物を含むものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 結着樹脂及び磁性酸化鉄を少なくとも含有する静電荷像現像用トナーにおいて、

該磁性酸化鉄は、鉄元素を基準として、Mn、Zn、Ni、Cu、Co、Cr、Cd、Al、Sn及びMgからなるグループから選択される1種以上の金属元素を0.2乃至4.0重量%含有し、さらに、ケイ素元素を0.2乃至0.8重量%含有しており、

該磁性酸化鉄は、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が20重量%までに存在するケイ素元素の含有量 B_{Si} と該磁性酸化鉄中に存在する全ケイ素元素の含有量 A_{Si} との比(B_{Si}/A_{Si}) $\times 100$ が45乃至85%であり、且つ該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が10重量%までに存在するケイ素元素の含有量 C_{Si} と該含有量 A_{Si} との比(C_{Si}/A_{Si}) $\times 100$ が35乃至70%であり、

該結着樹脂は、少なくともビニル系共重合体とポリエステル樹脂との反応生成物を含み、

(a) 該結着樹脂は、該結着樹脂100重量部に対し、酢酸エチルに不溶な成分(G)を2乃至60重量部及び酢酸エチルに溶解する成分(S)を40乃至98重量部含有し、

(b) 該酢酸エチルに不溶な成分(G)中のポリエステル樹脂成分(Gp)の含有量が40乃至98重量%であり、

(c) 該酢酸エチルに溶解する成分(S)中のポリエステル樹脂成分(Sp)の含有量が20乃至90重量%であり、かつ、

(d) 該酢酸エチルに不溶な成分(G)中のポリエステル樹脂成分(Gp)の含有量と該酢酸エチルに溶解する成分(S)中のポリエステル樹脂成分(Sp)の含有量との比(Sp/Gp)が、0.5乃至1であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 該磁性酸化鉄は、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が20重量%までに存在するMn、Zn、Ni、Cu、Co、Cr、Cd、Al、Sn及びMgからなるグループから選択される1種以上の金属元素の含有量 B_{Metal} と該磁性酸化鉄中に存在する該金属グループ元素の含有量 A_{Metal} との比(B_{Metal}/A_{Metal}) $\times 100$ が40乃至100%であることを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】 該磁性酸化鉄は、鉄元素を基準としてMn元素を0.7乃至2.0重量%含有し、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が20重量%までに存在するMn元素の含有量 B_{Mn} と、該磁性酸化鉄中に存在する全Mn元素の含有量 A_{Mn} との比(B_{Mn}/A_{Mn}) $\times 100$ が50乃至90%であることを特徴とする請求項1又は2に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項4】 該磁性酸化鉄は、鉄元素を基準としてZn元素を0.2乃至0.8重量%含有し、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が20重量%までに存在するZn元素の

含有量 B_{Zn} と、該磁性酸化鉄中に存在する全Zn元素の含有量 A_{Zn} との比(B_{Zn}/A_{Zn}) $\times 100$ が40乃至100%であることを特徴とする請求項1又は2に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項5】 該磁性酸化鉄は、鉄元素を基準としてCu元素を0.01乃至0.8重量%含有し、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が10重量%までに存在するCu元素の含有量 B_{Cu} と、該磁性酸化鉄中に存在する全Cu元素の含有量 A_{Cu} との比(B_{Cu}/A_{Cu}) $\times 100$ が70乃至100%であることを特徴とする請求項1又は2に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項6】 該磁性酸化鉄は、鉄元素を基準としてNi元素を0.1乃至0.6重量%含有し、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が20重量%までに存在するNi元素の含有量 B_{Ni} と、該磁性酸化鉄中に存在する全Ni元素の含有量 A_{Ni} との比(B_{Ni}/A_{Ni}) $\times 100$ が40乃至100%であることを特徴とする請求項1又は2に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項7】 該磁性酸化鉄は、嵩密度が0.4乃至0.8g/cm³であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項8】 該磁性酸化鉄は、球形度が0.8以上であることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項9】 該結着樹脂が、酢酸エチルに不溶な成分(G)を結着樹脂100重量部に対して5乃至50重量部含有することを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項10】 該結着樹脂が、酢酸エチルに不溶な成分(G)を結着樹脂100重量部に対して10乃至40重量部含有することを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項11】 該結着樹脂が、酢酸エチルに不溶な成分(G)を結着樹脂100重量部に対して15乃至35重量部含有することを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項12】 酢酸エチルに不溶な成分(G)が、ポリエステル樹脂成分(Gp)を50乃至95重量%含有することを特徴とする請求項1乃至11のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項13】 酢酸エチルに不溶な成分(G)が、ポリエステル樹脂成分(Gp)を60乃至90重量%含有することを特徴とする請求項1乃至11のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項14】 酢酸エチルに溶解する成分(S)は、ポリエステル樹脂成分(Sp)を25乃至85重量%含有することを特徴とする請求項1乃至13のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項15】 酢酸エチルに溶解する成分(S)は、ポリエステル樹脂成分(Sp)を30乃至80重量%含

有することを特徴とする請求項1乃至13のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項16】 比(S_p/G_p)が0.6乃至0.95であることを特徴とする請求項1乃至15のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項17】 比(S_p/G_p)が0.65乃至0.90であることを特徴とする請求項1乃至15のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法の如き画像形成方法に用いられる静電荷像現像用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、電子写真法としては米国特許第2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報(対応米国特許第3,666,363号明細書)及び特公昭43-24748号公報(対応米国特許第4,071,361号明細書)等に記載されている如く、多数の方法が知られている。一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に静電荷像を形成し、次いで該静電荷像をトナーを用いて現像し、トナー画像を形成して可視像とし、必要に応じて、紙の如き転写材にトナー画像を転写した後、加熱、加圧、加熱加圧の如き定着手段により定着し、複写物またはプリントを得るものである。

【0003】静電荷像をトナーを用いて可視像化する現像方法も種々知られている。例えば米国特許第2,874,063号明細書に記載されている磁気ブラシ法、米国特許第2,618,552号明細書に記載されているカスケード現像法及び米国特許第2,221,776号明細書に記載されているパウダークラウド法、ファーブラシ現像法、液体现像法の如き多数の現像方法が知られている。これらの現像方法において、特にトナー及びキャリアを主体とする二成分系現像剤を用いる磁気ブラシ法、カスケード法、液体现像法などが実用化されている。これらの現像方法はいずれも比較的安定に良画像の得られる優れた方法であるが、反面キャリアの劣化、トナーとキャリアの混合比の変動という二成分系現像剤にまつわる問題点を有する。

【0004】かかる問題点を解消するため、トナーのみよりなる一成分系現像剤を用いる現像方法が各種提案されている。中でも、磁性を有するトナー粒子よりなる一成分系現像剤を用いる方法に優れたものが多い。

【0005】特開昭55-18656号公報(対応米国特許第4,395,476号及び第4,473,627号明細書)において、ジャンピング現像方法が提案されている。これはスリーブ上に磁性トナーをきわめて薄く塗布し、これを摩擦帯電し、次いでスリーブ上の磁性トナー層を静電荷像に近接させて現像するものである。こ

の方法は、磁性トナーをスリーブ上にきわめて薄く塗布することによりスリーブと磁性トナーの接触する機会を増し、磁性トナーの十分な摩擦帯電を可能にしたこと、及び磁力によって磁性トナーを支持し、かつ磁石と磁性トナーを相対的に移動させることにより磁性トナー粒子相互の凝集を解くと共にスリーブと十分に摩擦せしめていること、によって優れた画像が得られるものである。

【0006】上記の現像方法に用いる磁性トナー中には微粉末状の磁性体が相当量混合分散されており、該磁性体の一部がトナー粒子の表面に露出しているため、磁性体の種類が、磁性トナーの現像特性、耐久性、環境安定性の如き磁性トナーに要求される種々の特性に影響を与える。特に紙の如き転写材にトナー画像を静電転写する際の転写性に与える影響が大きい。

【0007】特に電子写真方式を用いた複写機やプリンターは、ランニングコストに占めるトナーの割合が大きいため、トナーの転写性を向上させ、プリントコストを下げるのが重要である。

【0008】従来の磁性体を含有する磁性トナーにおいては、トナー粒子表面に露出している磁性体が吸湿性を有しているため、低温環境と高温環境ではトナー粒子表面に露出した磁性体の含有する水分量が大きく変化し、トナーの帯電量や抵抗値が環境の影響を受け易くなる。その結果、感光体上のトナー画像を紙などの転写材に静電転写する際のトナーの転写性が大きく変化し、安定した転写性を得られにくい。

【0009】さらに、トナー粒子表面に露出する磁性体は、トナーに使用する結着樹脂の種類によっても表面への露出の度合いが変化することが分かっている。結着樹脂と磁性体の組み合わせが適切でない場合、磁性トナー粒子中での磁性体の分散が不均一になり、露出した磁性体の多いトナー粒子や少ないトナー粒子ができやすく、感光体上のトナー画像を効率良く転写することが困難となり、画像濃度低下などの発生が見られる場合もある。

【0010】従来、磁性トナーに含有される磁性酸化鉄に関し、特開昭62-279352号公報(対応米国特許第4,820,603号明細書)、特開昭62-278131号公報(対応米国特許第4,975,214号明細書)においては、ケイ素元素を含有する磁性酸化鉄粒子を含有する磁性トナーが提案されている。

【0011】特公平3-9045号公報(対応欧州特許出願公開公報EP-A187434)においては、ケイ酸塩を添加することで、磁性酸化鉄粒子の形状を球形に制御する提案がされている。

【0012】特開昭61-34070号公報においては、四三酸化鉄への酸化反応中にヒドロキシケイ酸塩溶液を添加して四三酸化鉄を製造する方法が提案されている。

【0013】特開平5-72801号公報(対応欧州特許出願公開公報EP-A533069)においては、磁

性酸化鉄粒子中にケイ素元素を0.4~4重量%含有し、かつ、磁性体粒子表面近傍に、全ケイ素元素含有率の44~84%が存在する磁性酸化鉄粒子を含有した磁性トナーが提案されている。

【0014】特開平4-362954号公報(対応欧州特許出願公開公報EP-A468525)には、ケイ素元素とアルミ元素双方を含む磁性酸化鉄粒子が開示されている。

【0015】特開平5-213620号公報には、ケイ素成分を含有し、かつ表面にケイ素成分が露出している磁性酸化鉄粒子が開示されている。

【0016】特開平7-239571号公報には、磁性酸化鉄粒子内にケイ素成分を含有し、さらに最表面でのFe/Si比を調節することが記載されている。

【0017】特開平9-59024号公報及び9-59025号公報は、Si換算でFeに対して1.7~4.5原子%のケイ素を含み、鉄以外の金属元素として、Mn、Zn、Ni、Cu、Al、Tiから選ばれる1種又は2種以上の金属元素をFeに対して0~10原子%含むマグネタイト粒子に関して記載している。

【0018】しかしながらこれらの磁性体では、低温から高温といった幅広い環境下で安定した転写性を維持することは困難である。

【0019】一方、トナー用結着樹脂としては、従来、ポリエステル樹脂及びスチレン系樹脂などのビニル系共重合体が主に使用されている。

【0020】ポリエステル樹脂は低温定着性に優れるが、その反面高温オフセットが発生し易いという欠点を有する。この欠点を補うためにポリエステル樹脂の分子量を上げて粘弾性特性を改良する試みが行われてきたが、この場合には低温定着性を損なうおそれがある。

【0021】また、スチレン系樹脂などのビニル系共重合体は高分子量化が容易で、耐高温オフセット性を改良することが可能である。しかし、低温定着性を向上させるためには分子量を下げたり、ガラス転移温度を低く設定する必要があり、現像性や保存性を悪化させてしまうという問題がある。

【0022】これら2種類の樹脂の長所を有効に生かし、欠点を補うためにこれらの樹脂を混合して使用する方法もいくつか検討されている。

【0023】例えば、特開昭54-114245号公報では、ポリエステルとビニル系共重合体を混合した樹脂を含有するトナーが開示されている。

【0024】また、特開昭56-116043号公報、特開昭58-159546号公報ではポリエステル樹脂の存在下で単量体を重合して得られる重合体を含有することを特徴とするトナーが開示されている。

【0025】特開昭58-102246号公報、特開平1-156759号公報では不飽和ポリエステル存在下でビニル系共重合体を重合して得られる重合体を含有す

ることを特徴とするトナーが開示されている。

【0026】特開平2-881号公報では、酸基を有する単量体を共重合したスチレン系樹脂とポリエステル樹脂とがスチレン系樹脂の酸基を介してエステル結合した重合体を含むことを特徴とするトナーが開示されている。

【0027】上述の結着樹脂は主に低温定着性や耐高温オフセット性、耐ブロッキング性、現像性などの改良を目的としており、トナー中での磁性体の分散状態のコントロールや転写性の改良においては十分な性能を有していない。

【0028】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は上述の問題を解決したトナーを提供することにある。

【0029】すなわち、本発明の目的は、低温環境や高温環境でも長期にわたり安定した転写性を示す静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0030】本発明の他の目的は、現像性、環境安定性、耐久性に優れた静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0031】

【課題を解決するための手段】本発明は、結着樹脂及び磁性酸化鉄を少なくとも含有する静電荷像現像用トナーにおいて、該磁性酸化鉄は、鉄元素を基準として、Mn、Zn、Ni、Cu、Co、Cr、Cd、Al、Sn及びMgからなるグループから選択される1種以上の金属元素を0.2乃至4.0重量%含有し、さらに、ケイ素元素を0.2乃至0.8重量%含有しており、該磁性酸化鉄は、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が20重量%までに存在するケイ素元素の含有量 B_{Si} と該磁性酸化鉄中に存在する全ケイ素元素の含有量 A_{Si} との比 $(B_{Si}/A_{Si}) \times 100$ が45乃至85%であり、且つ該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が10重量%までに存在するケイ素元素の含有量 C_{Si} と該含有量 A_{Si} との比 $(C_{Si}/A_{Si}) \times 100$ が35乃至70%であり、該結着樹脂は、少なくともビニル系共重合体とポリエステル樹脂との反応生成物を含み、(a)該結着樹脂は、該結着樹脂100重量部に対し、酢酸エチルに不溶な成分(G)を2乃至60重量部及び酢酸エチルに溶解する成分(S)を40乃至98重量部含有し、(b)該酢酸エチルに不溶な成分(G)中のポリエステル樹脂成分(G_p)の含有量が40乃至98重量%であり、(c)該酢酸エチルに溶解する成分(S)中のポリエステル樹脂成分(S_p)の含有量が20乃至90重量%であり、かつ、(d)該酢酸エチルに不溶な成分(G)中のポリエステル樹脂成分(G_p)の含有量と該酢酸エチルに溶解する成分(S)中のポリエステル樹脂成分(S_p)の含有量との比 (S_p/G_p) が、0.5乃至1であることを特徴とする静電荷像現像用トナーに関する。

【0032】

【発明の実施の形態】本発明者らは、従来の問題点を解決すべく鋭意検討を行った結果、磁性トナーが含有する磁性酸化鉄粒子と結着樹脂の組成及び構造をコントロールすることにより、結着樹脂中での磁性酸化鉄粒子の分散状態や、特にトナー粒子表面に露出する磁性酸化鉄の存在状態や吸湿特性を大幅に改善し、低湿環境や高温環境といった使用環境の影響を受けずに長期にわたって安定した転写性を示し、かつ流動性や現像性に優れたトナーが得られることを見出した。

【0033】トナー粒子表面に露出した磁性酸化鉄は、湿度などの環境の影響により水分を吸着や脱着することでトナーの帯電量や電気抵抗を変化させ、現像性や転写性に大きな影響を与える。しかし、トナー粒子表面に露出する磁性酸化鉄はトナーの流動性を向上させカブリを少なくする働きも持っているため、磁性酸化鉄を全てトナー粒子内に内包させることは好ましくない。つまりトナー粒子表面に露出する磁性酸化鉄の存在状態や、表面に露出する磁性酸化鉄の吸湿特性を精密に制御する必要がある。

【0034】本発明者らは、トナー粒子表面に露出する磁性酸化鉄の存在状態は磁性酸化鉄と結着樹脂との間に密接な関係があり、それを制御するにはトナーの結着樹脂が特定の溶媒にのみ選択的に溶解する組成と分子量を有する成分を一定量含有することが重要であることがわかった。

【0035】従来から知られているテトラヒドロフラン、クロロホルムあるいは酢酸エチルでも同様であるが、これらの溶媒に対するトナーの結着樹脂に含有される不溶分量の規定は、単純な架橋した樹脂成分の定量であり、トナーの高温オフセットの発生とはある程度対応をとることが出来るが、トナーの定着性ではなく、転写性や現像性に大きな影響を及ぼす磁性酸化鉄の分散状態やトナー粒子表面に露出する磁性酸化鉄をコントロールするという観点からの規定ではない。

【0036】本発明者の検討によれば、酢酸エチルは本発明のトナーに含有される結着樹脂、特にポリエステル樹脂に対して良好な溶媒であるが、ビニル系共重合体に対しては必ずしも良好な溶媒ではない。したがって本発明でいう酢酸エチルに不溶なポリエステル樹脂成分は、一般的なポリエステル樹脂とは異なる特徴を有するものであり、これは単純に分子量が極めて大きな場合、架橋されている場合を意味するわけではない。

【0037】酢酸エチルに不溶なポリエステル樹脂成分は、換言すればビニル系共重合体に類似した特性をも有することを意味し、本発明の目的であるポリエステル系樹脂とビニル系共重合体が磁性酸化鉄の分散状態、特に、トナー粒子表面に露出する磁性酸化鉄の存在状態をコントロールするために必要である。この効果の理由は明確でないが、結着樹脂に含有される酢酸エチルに不溶なポリエステル樹脂成分は、磁性酸化鉄との親和性にす

ぐれ、選択的に相互作用することで結着樹脂中での磁性酸化鉄の分散状態を安定化するのではないかと考えられる。そのために磁性酸化鉄はトナー粒子中で均一に分散され、どのトナー粒子表面にも一定の割合で露出した磁性酸化鉄を存在させることが可能となり、使用環境によらず長期にわたって安定した転写性や現像性を維持できるものと推測される。

【0038】本発明のトナーにおいて、酢酸エチルに不溶な成分(G)は、トナーに含有される結着樹脂100重量部に対して2乃至60重量部含有していれば良いが、好ましくは5乃至50重量部含有する場合であり、より好ましくは10乃至40重量部含有する場合であり、更に好ましくは15乃至35重量部を有する場合である。もし、2重量部未満となる場合には、磁性酸化鉄を均一に分散することが困難になり転写性が悪化するため好ましくない。また、60重量部超となる場合には、トナーの現像性が悪化し好ましくない。

【0039】酢酸エチルに不溶な成分(G)はポリエステル樹脂成分(Gp)を40乃至98重量%含有していれば良いが、好ましくは50乃至95重量%含有する場合であり、更に好ましくは60乃至90重量%含有する場合である。もし、40重量%未満となる場合には、トナーの現像性が悪化する可能性があり好ましくない。また、98重量%超となる場合には、磁性酸化鉄との親和性が悪くなりやすく好ましくない。更に、40重量%未満、98重量%超のどちらの場合にも転写性改良の効果が得られない。

【0040】酢酸エチルに溶解する成分(S)はポリエステル樹脂成分(Sp)を20乃至90重量%含有していれば良いが、好ましくは25乃至85重量%含有する場合であり、更に好ましくは30乃至80重量%含有する場合である。もし、20重量%未満となる場合には、磁性酸化鉄がトナー粒子表面に露出しにくく、トナー流動性が悪化し、カブリが増加しやすい。90重量%超となる場合には磁性酸化鉄との親和性が悪くなりやすく局在化が生じ、転写性や現像性が悪化しやすい。

【0041】比(Sp/Gp)が0.5乃至1であれば良いが、好ましくは0.6乃至0.95となる場合であり、更に好ましくは0.65乃至0.9となる場合である。もし、比(Sp/Gp)が0.5未満となる場合でも、比(Sp/Gp)が1を超える場合でも、酢酸エチルに不溶な成分と溶解する成分とが均一に混合されず、トナーの現像性が悪化する場合があり好ましくない。

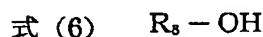
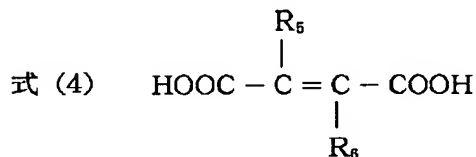
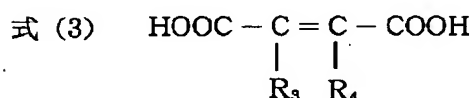
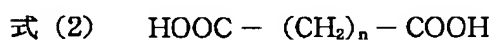
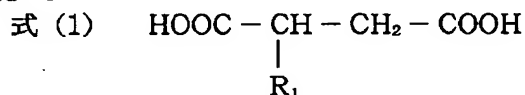
【0042】酢酸エチルに溶解する成分(S)は、重量平均分子量(Mw)が20万以上、また、重量平均分子量と数平均分子量(Mn)の関係はMw/Mnが30以上であれば良いが、好ましくはMwが30万~200万となり、Mw/Mnが50~300となる場合であり、更に好ましくはMwが40万~150万、Mw/Mnが80~250となる場合である。もし、Mwが20万未

満、 M_w/M_n が30未満になる場合には、トナーの現像性が悪くなる場合があり好ましくない。

【0043】本発明のトナーにおいて、ポリエステル樹脂成分は、好ましくは、式(1)～(4)で表わせる2価のカルボン酸、式(5)で表せる1価のカルボン酸または式(6)で表わせる1価のアルコールの少なくとも1種以上を含有するものである。

【0044】

【化1】

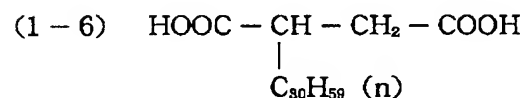
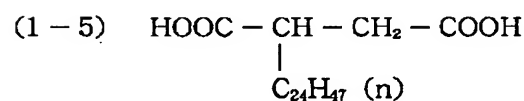
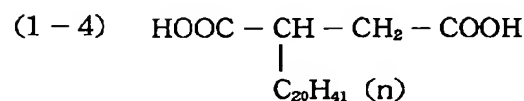
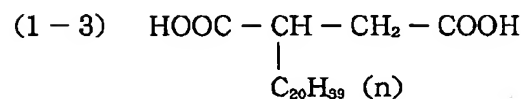
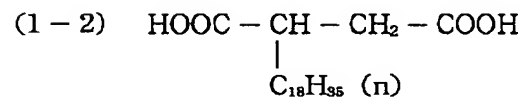
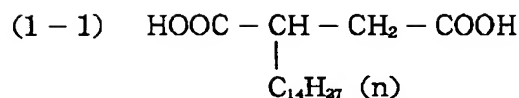


〔式中、 R_1 は炭素数14以上の直鎖、分岐または環状のアルキル基、アルケニル基を表わす。 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 は水素原子、炭素数3以上の直鎖、分岐または環状のアルキル基、アルケニル基を表わし、同一の置換基であってもよいが、同時に水素原子になることはない。 R_7 、 R_8 は炭素数12以上の直鎖、分岐または環状のアルキル基、アルケニル基を表わす。 n は12乃至40の整数を表わす。〕

【0045】式(1)で表わせる化合物としては、例えば、

【0046】

【化2】

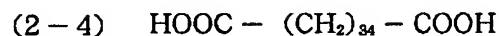
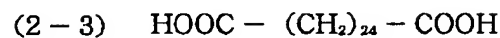
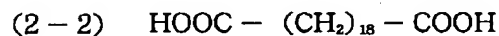
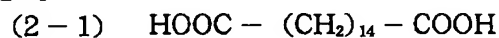


等を挙げることができる。

【0047】式(2)で表わせる化合物としては、例えば、

【0048】

【化3】

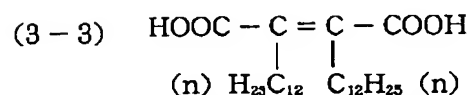
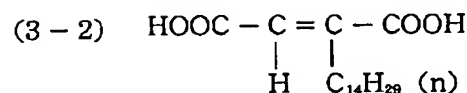
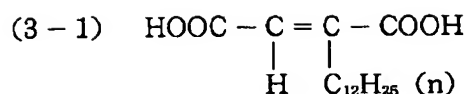


等を挙げることができる。

【0049】式(3)で表わせる化合物としては、例えば、

【0050】

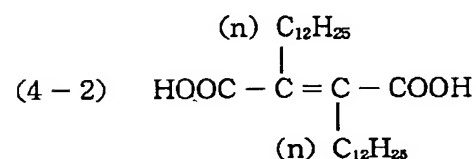
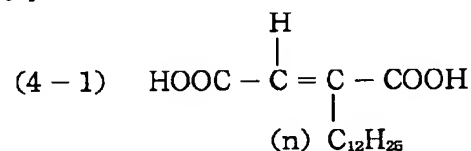
【化4】



【0051】式(4)で表わせる化合物としては、例えば、

【0052】

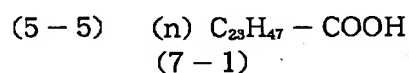
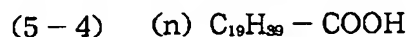
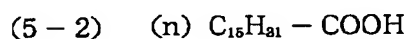
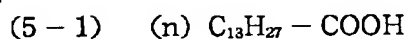
【化5】



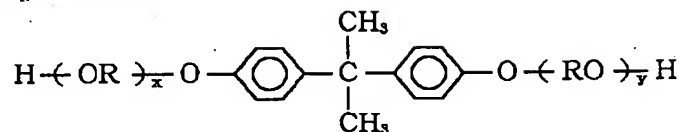
【0053】式(5)で表わせる化合物としては、例えば、

【0054】

【化6】



(7-1)



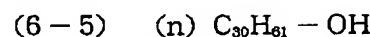
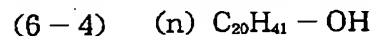
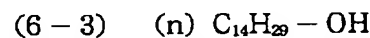
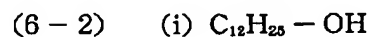
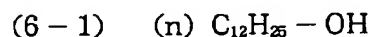
(式中、Rはエチレンまたはプロピレン基であり、x、yはそれぞれ1以上の整数であり、かつ、x+yの平均値は2~10である。)

等を挙げることができる。

【0055】式(6)で表わせる化合物としては、例えば、

【0056】

【化7】



等を挙げることができる。

【0057】本発明に用いられるポリエステル樹脂のモノマーとしては以下のものが挙げられる。

【0058】アルコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル1,3-ヘキサンジオール、水素化ビスフェノールA、また(7-1)式で表わされるビスフェノール誘導体；

【0059】

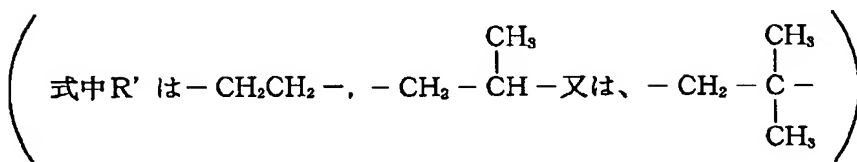
【化8】

【0060】また(7-2)式で示されるジオール類；

【0061】

【化9】

(7-2)



等が挙げられる。

【0062】酸成分としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等のベンゼンジカルボン酸類又はその無水物；こはく酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸等のアルキルジカルボン酸類又はその無水物、またさらに炭素数6～12のアルキル基で置換されたこはく酸もしくはその無水物；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、またはその無水物、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸などのジカルボン酸類が挙げられる。

【0063】また本発明のポリエステル樹脂は、3価以上の多価カルボン酸もしくは多価アルコールによって架橋されていることが好ましく、架橋成分としては無水トリメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ペンタエリスリトール、ノボラック型フェノール樹脂のオキシアルキレンエーテルが好ましいものとして挙げられる。

【0064】ビニル系樹脂を生成するためのビニル系モノマーとしては、次のようなものが挙げられる。

【0065】スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン、*m*-ニトロスチレン、*o*-ニトロスチレン、*p*-ニトロスチレンの如きスチレン及びその誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンの如き不飽和モノオレフィン類；ブタジエン、イソプレンの如き不飽和ポリエン類；塩化ビニル、塩化ビニルデン、臭化ビニル、フッ化ビニルの如きハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルの如きビニルエステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如きα-メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イ

ソブチル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロピルケトンの如きビニルケトン類；*N*-ビニルピロール、*N*-ビニルカサバゾール、*N*-ビニルインドール、*N*-ビニルピロリドンの如き*N*-ビニル化合物；ビニルナフタリン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如きアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体等が挙げられる。

【0066】さらに、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、アルケニルコハク酸、フマル酸、メサコン酸の如き不飽和二塩基酸；マレイン酸無水物、シトラコン酸無水物、イタコン酸無水物、アルケニルコハク酸無水物の如き不飽和二塩基酸無水物；マレイン酸メチルハーフエステル、マレイン酸エチルハーフエステル、マレイン酸ブチルハーフエステル、シトラコン酸メチルハーフエステル、シトラコン酸エチルハーフエステル、シトラコン酸ブチルハーフエステル、イタコン酸メチルハーフエステル、アルケニルコハク酸メチルハーフエステル、フマル酸メチルハーフエステル、メサコン酸メチルハーフエステルの如き不飽和二塩基酸のハーフエステル；ジメチルマレイン酸、ジメチルフマル酸の如き不飽和二塩基酸エステル；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイヒ酸の如きα,β-不飽和酸；クロトン酸無水物、ケイヒ酸無水物の如きα,β-不飽和酸無水物、該α,β-不飽和酸と低級脂肪酸との無水物；アルケニルマロン酸、アルケニルグルタル酸、アルケニルアジピン酸、これらの酸無水物及びこれらのモノエステルの如きカルボキシル基を有するモノマーが挙げられる。

【0067】さらに、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートなどのアクリル酸またはメタクリル酸エステル類；4-(1-ヒドロキシ-1-メチルブチル)スチレン、4-(1-ヒドロキシ-1-メチルヘキシル)スチレンの如きヒドロキシ基を有するモノマーが挙げられる。

【0068】また必要に応じて以下に例示するような架橋性モノマーで架橋された重合体であってもよい。

【0069】芳香族ジビニル化合物として例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンが挙げられ；アルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類として例えば、エチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 5-ペンタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート及び以上の化合物のジアクリレートをメタクリレートに代えたものが挙げられ；エーテル結合を含むアルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類としては、例えば、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール#400ジアクリレート、ポリエチレングリコール#600ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート及び以上の化合物のジアクリレートをメタクリレートに代えたものが挙げられ；芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類として例えば、ポリオキシエチレン(2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート、ポリオキシエチレン(4)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート及び以上の化合物のジアクリレートをメタクリレートに代えたものが挙げられ；ポリエステル型ジアクリレート類として例えば、商品名MANDA(日本化薬)が挙げられる。

【0070】多官能の架橋剤としては、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタントラアクリレート、オリゴエステルアクリレート及び以上の化合物のジアクリレートをメタクリレートに代えたもの；トリアリルシアヌレート、トリアリルトリメリテートが挙げられる。

【0071】これらの架橋剤は、他のモノマー成分100重量部に対して、0.01~10重量部(さらに好ましくは0.03~5重量部)用いることができる。

【0072】これらの架橋性モノマーのうち、トナー用樹脂に定着性、耐オフセット性の点から好適に用いられるものとして、芳香族ジビニル化合物(特にジビニルベンゼン)、芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類が挙げられる。

【0073】本発明ではビニル系共重合体成分及び/又はポリエステル樹脂成分中に、両樹脂成分と反応し得るモノマー成分を含むことが好ましい。ポリエステル樹脂成分を構成するモノマーのうちビニル系共重合体と反応し得るものとしては、例えば、フタル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸又はその無水物などが挙げられる。ビニル系共重合体成分を構成するモノマーのうちポリエステル樹脂成分と反応し得るものとしては、カルボキシル基又はヒドロキシ基を有するものや、アクリル酸もしくはメタクリル酸エス

テル類が挙げられる。

【0074】ビニル系樹脂とポリエステル樹脂の反応生成物を得る方法としては、先に挙げたビニル系樹脂及びポリエステル樹脂のそれぞれと反応しうるモノマー成分を含むポリマーが存在しているところで、どちらか一方もしくは両方の樹脂の重合反応をさせることにより得る方法が好ましい。

【0075】本発明のビニル系共重合体を製造する場合に用いられる重合開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(-2メチルブチロニトリル)、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)、2-(カーバモイルアゾ)-イソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)、2-フェニルアゾ-2, 4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロパン)、メチルエチルケトンパーオキサイド、アセチルアセトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイドなどのケトンパーオキサイド類、2, 2-ビス(4-ブチルパーオキシ)ブタン、4-ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、ジ-4-ブチルパーオキサイド、4-ブチルクロミルパーオキサイド、ジ-クロミルパーオキサイド、 α , α' -ビス(4-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、イソブチルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、m-トリオイルパーオキサイド、ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ-メトキシイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシジカーボネート、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキサイド、4-ブチルパーオキシアセテート、4-ブチルパーオキシイソブチレート、4-ブチルパーオキシネオデカノエイト、4-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエイト、4-ブチルパーオキシラウレート、4-ブチルパーオキシベンゾエイト、4-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジ-4-ブチルパーオキシイソブタレート、4-ブチルパーオキシアリルカーボネート、4-アミルパーオキシ2-エチルヘキサノエイト、ジ-4-ブチルパーオキシヘキサノハイドロテレフタレート、ジ-4-ブチルパーオキシアゼレート等があげられる。

【0076】さらに本発明においては、磁性トナーに用

いる磁性酸化鉄がケイ素元素を鉄元素を基準にして、0.2乃至0.8重量%含有しており、鉄以外の金属元素として、Mn、Zn、Ni、Cu、Co、Cr、Cd、Al、Sn及びMgからなるグループから選択される1種以上の金属元素（他金属系元素）を、鉄元素を基準として0.2乃至4.0重量%含有していることを特徴の一つとする。これらの他種金属元素をケイ素元素と共に用いて、磁性酸化鉄表面近傍においてのケイ素化合物の析出をある程度に抑え、それを他種金属により補うことにより、本発明で使用する結着樹脂との親和性が増し、磁性酸化鉄の分散性やトナー粒子表面への露出状態を最適に制御できるとともに、磁性トナーの流動性を向上しつつ、吸湿性を抑えることができる。

【0077】本発明において、磁性酸化鉄は、ケイ素元素を鉄元素を基準として、0.2乃至0.8重量%、好ましくは0.3乃至0.7重量%含有していることが良い。

【0078】ケイ素元素の含有率が0.2重量%未満の場合には、トナーの流動性改善効果が少ない。ケイ素元素の含有率が0.8重量%より多い場合には、磁性酸化鉄の吸湿性が大きくなり、環境特性、特に高湿度環境下における帯電特性やトナーの電気抵抗が低下し、転写性が悪化し易い。

【0079】他種金属元素の含有率が0.2重量%未満の場合には、磁性酸化鉄表面にケイ素元素が多く析出し、吸湿性が大きくなる。他種金属元素の含有率が4.0重量%より多い場合には、磁性酸化鉄粒子が磁性トナーの帯電特性に悪影響を与え易い。

【0080】本発明において、磁性酸化鉄中に存在する全ケイ素元素の含有量 A_{Si} と、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が20重量%までに存在するケイ素元素の含有量 B_{Si} との比 $(B_{Si}/A_{Si}) \times 100$ が45乃至85%、好ましくは50乃至80%であり、鉄元素溶解率が10%までに存在するケイ素元素の含有量 C_{Si} と全ケイ素元素の含有量 A_{Si} との比 $(C_{Si}/A_{Si}) \times 100$ が35乃至70%、好ましくは40乃至65%であることが良い。

【0081】 $(B_{Si}/A_{Si}) \times 100$ が45%より小さい場合、又は $(C_{Si}/A_{Si}) \times 100$ が35%より小さい場合には、ケイ素が磁性体内部に多量に存在し、磁性酸化鉄の製造工程が悪化し易いことに加え、磁気特性が不安定な磁性酸化鉄となる場合がある。 $(B_{Si}/A_{Si}) \times 100$ が85%より大きい場合、または $(C_{Si}/A_{Si}) \times 100$ が70%より大きい場合には、磁性酸化鉄の表層部にケイ素元素が多く存在し機械的衝撃に対してもろくなり、磁性トナーに用いた場合弊害が発生し易い。

【0082】本発明において、磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が20重量%までに存在するMn、Zn、Ni、Cu、Co、Cr、Cd、Al、Sn及びMgからなるグループから選択される1種以上の金属元素の含有量 B_{Metal}

と該磁性酸化鉄中に存在する該金属グループ元素の含有量 A_{Metal} との比 $(B_{Metal}/A_{Metal}) \times 100$ が40乃至100%であることが良い。 $(B_{Metal}/A_{Metal}) \times 100$ が40%未満では、他種金属が表面近傍で有効に作用し難く、製造工程においても悪化し易いことに加え、磁気特性が不安定な磁性酸化鉄となる場合がある。

【0083】本発明において、磁性酸化鉄が他種金属元素としてMn元素を含有する場合には、磁性酸化鉄のMn元素の含有量が鉄元素を基準にして、好ましくは0.7乃至2.0重量%、より好ましくは0.8乃至1.8重量%であることが好ましい。

【0084】Mn元素の含有量が0.7重量%より少ない場合には、磁性トナーへの改善効果、特に磁性トナーの流動性の改善が弱い。Mn元素の含有量が2.0重量%より多い場合には、環境特性、特に高湿度環境下における長期耐久において、転写性の劣化を生じることがあり、さらに、トナーの耐久性及びトナーの結着樹脂中への磁性酸化鉄の分散性が低下し易い。

【0085】本発明において、磁性酸化鉄中に存在する全Mn元素の含有量 A_{Mn} と、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が20重量%までに存在するMn元素の含有量 B_{Mn} との比 $B_{Mn}/A_{Mn} \times 100$ が好ましくは50乃至90%、より好ましくは60乃至85%であることが良い。 $B_{Mn}/A_{Mn} \times 100$ が50%より小さく、Mn元素が磁性体内部に多量に存在する場合には、製造工程が悪化し易いことに加え、磁気特性が不安定な磁性酸化鉄となる場合がある。 $B_{Mn}/A_{Mn} \times 100$ が90%を超える場合には、磁性酸化鉄の表層部にMn元素が多量に存在し機械的衝撃に対してもろくなり、また帯電特性に悪影響を与え易い。

【0086】本発明において、磁性酸化鉄が、他種金属元素としてZn元素を含有する場合には、磁性酸化鉄のZn元素の含有量が鉄元素を基準にして、好ましくは0.2乃至0.8重量%、より好ましくは0.3乃至0.7重量%であることが良い。

【0087】Zn元素の含有量が0.2重量%より少ない場合には、磁性トナーへの流動性改善効果が弱い。Zn元素の含有量が0.8重量%より多い場合には、環境特性及び長期耐久において、転写性の劣化を生じることがあり、さらに、トナーの耐久性、トナー結着樹脂中の磁性酸化鉄の分散性が低下し易い。

【0088】本発明において、磁性酸化鉄中に存在する全Zn元素の含有量 A_{Zn} と、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が20重量%までに存在するZn元素の含有量 B_{Zn} との比 $B_{Zn}/A_{Zn} \times 100$ が、好ましくは50乃至90%、より好ましくは55乃至90%であることが良い。 $B_{Zn}/A_{Zn} \times 100$ が50%より小さく、Zn元素が磁性体内部に多量に存在する場合には、同様に製造工程が悪化し易いことに加え、磁気特性が不安定な磁性酸化鉄

となる場合がある。 $B_{zn}/A_{zn} \times 100$ が90%を超える場合には、磁性酸化鉄の表層部にZn元素が多く存在し機械的衝撃に対してもろくなり、磁性トナーに用いた場合、弊害が発生し易い。

【0089】本発明において、磁性酸化鉄が、他種金属元素としてCu元素を含有する場合には、磁性酸化鉄のCu元素の含有量が鉄元素を基準にして、好ましくは0.01乃至0.8重量%、より好ましくは0.05乃至0.7重量%であることが良い。

【0090】Cu元素の含有量が0.01重量%より少ない場合には、磁性トナーへの改善効果、特に磁性トナーの流動性の改善が弱い。Cu元素の含有率が0.8重量%より多い場合には、環境特性、特に高湿度下における長期耐久において、転写性の劣化を生じることがあり、さらに、トナーの耐久性及びトナーの結着樹脂中への磁性酸化鉄の分散性が低下し易い。

【0091】本発明において、磁性酸化鉄中に存在する全Cu元素の含有量 A_{cu} と、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が10重量%までに存在するCu元素の含有量 B_{cu} との比 $B_{cu}/A_{cu} \times 100$ が、好ましくは70乃至100%、より好ましくは80乃至100%であることが良い。

【0092】 $B_{cu}/A_{cu} \times 100$ が70%より小さく、Cu元素が磁性体内部に多量に存在する場合には、製造工程が悪化し易いことに加え、磁気特性が不安定な磁性酸化鉄となる場合がある。

【0093】本発明において、磁性酸化鉄が、他種金属元素としてNi元素を含有する場合には、磁性酸化鉄のNi元素の含有量が鉄元素を基準にして、好ましくは0.1乃至0.6重量%、より好ましくは0.2乃至0.6重量%であることが良い。

【0094】Ni元素の含有量が0.1重量%より少ない場合には、磁性トナーへの改善効果、特に磁性トナーの流動性の改善が弱い。Ni元素の含有量が0.6重量%より多い場合には、環境特性、特に高湿度環境下における長期耐久において、転写性の劣化を生じることがあり、さらに、トナーの耐久性及びトナーの結着樹脂中への磁性酸化鉄の分散性にも劣化を生じる。

【0095】本発明において、磁性酸化鉄中に存在する全Ni元素の含有量 A_{ni} と、該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が20%までに存在するNi元素の含有量 B_{ni} との比 $B_{ni}/A_{ni} \times 100$ が、好ましくは40乃至100%、より好ましくは50乃至100%であることが良い。

【0096】 $B_{ni}/A_{ni} \times 100$ が40%より小さく、Ni元素が磁性体内部に多量に存在する場合には、製造工程が悪化し易いことに加え、磁気特性が不安定な磁性酸化鉄となる場合がある。

【0097】本発明において、磁性酸化鉄は、後述する測定方法に基づく球形度が、好ましくは0.8乃至1.0、より好ましくは0.82乃至1.0であることが好

ましい。球形度が0.8より小さい場合には、磁性酸化鉄粒子が面と面とで接触する形となり、粒径0.1乃至1.0 μm 付近の小さな磁性酸化鉄粒子では、機械的せん断力をもってしても容易に粒子同士を引き離すことができず、そのため、磁性トナー中への磁性酸化鉄の分散が十分に行えず、トナー粒子表面に露出する磁性酸化鉄の制御が十分に出来ない場合がある。

【0098】本発明において、磁性酸化鉄粒子は、後述する測定方法に基づく嵩密度が好ましくは0.4乃至0.8 g/m^3 、より好ましくは0.5乃至0.7 g/m^3 を満足することが良い。嵩密度が0.4 g/m^3 未満の場合、トナー製造時におけるトナーの他の構成材料との物理的混合性に悪影響を及ぼし、トナー中の磁性酸化鉄の分散性が劣化する。さらに嵩密度が0.8 g/m^3 を超える場合、磁性トナーとした際にトナー粒子表面に露出する磁性酸化鉄の制御が十分に出来ない場合がある。

【0099】本発明において、磁性酸化鉄は、後述する測定方法に基づく、個数平均粒径が、0.05乃至1.00 μm 、より好ましくは0.10乃至0.40 μm であることが、磁性トナーの結着樹脂中での分散性及び帯電の均一性の点で良い。磁性酸化鉄の個数平均粒径が1.00 μm よりも大きい場合には、トナー中に含まれる磁性酸化鉄粒子の個数が減るために、トナー粒子表面に露出する磁性酸化鉄に偏りが生じ易く、帯電の均一性が損なわれ、転写性が悪化する。磁性酸化鉄の個数平均粒径が0.05 μm よりも小さい場合には、磁性酸化鉄粒子間の付着力が強まり、結着樹脂中への分散性が悪化する。

【0100】本発明において、磁性トナーは、さらに着色材料として、従来公知のカーボンブラック、銅フタロシアニンの如き顔料または染料を含有しても良い。

【0101】本発明において、磁性トナーは、必要に応じて荷電制御剤を含有しても良い。負帯電性トナーの場合には、モノアゾ染料の金属錯塩、サリチル酸、アルキルサリチル酸、ジアルキルサリチル酸またはナフトエ酸の金属錯塩の如き負荷電制御剤が用いられる。正帯電性トナーの場合には、ニグロシン系化合物、有機四級アンモニウム塩の如き正荷電制御剤が用いられる。

【0102】本発明において、磁性トナーは定着補助剤としてワックス成分を含有していることが好ましい。

【0103】例えば、低分子ポリエチレン、低分子ポリプロピレン、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックスなどの脂肪族炭化水素系ワックス；また、酸化ポリエチレンワックスなどの脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物；または、それらのブロック共重合物；カルナバワックス、サゾールワックス、モンタン酸エステルワックスなどの脂肪酸エステルを主成分とするワックス類；及び脱酸カルナバワックスなどの脂肪酸エステル類を一部または全部を脱酸化したものなどが挙げられる。

さらに、パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸、あるいは更に長鎖のアルキル基を有する長鎖アルキルカルボン酸類などの飽和直鎖脂肪酸類；ブランジン酸、エリオステアリン酸、バリナリン酸などの不飽和脂肪酸類；ステアリンアルコール、アラキルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコール、あるいは更に長鎖のアルキル基を有する長鎖アルキルアルコール類などの飽和アルコール類；ソルビトールなどの多価アルコール類；ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウムなどの脂肪酸金属塩（一般に金属石けんといわれているもの）；また、脂肪族炭化水素系ワックスにスチレンやアクリル酸などのビニル系モノマーを用いてグラフト化させたワックス類；また、ベヘニン酸モノグリセリドなどの脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化物、また、植物性油脂の水素添加によって得られるヒドロキシル基を有するメチルエステル化合物が挙げられる。

【0104】本発明において、磁性トナーには、無機微粉体または疎水性無機微粉体が磁性トナー粒子と混合されることが好ましい。この無機微粉体としては、例えば、シリカ微粉末あるいは、酸化チタン微粉末を単独あるいは併用して用いることが好ましい。

【0105】本発明に用いられるシリカ微粉体は、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成されたいわゆる乾式シリカ、またはヒュームドシリカと称される乾式シリカ及び水ガラス等から製造されるいわゆる湿式シリカの両方が使用可能であるが、表面及び内部にあるシラノール基が少なく、製造残渣のない乾式シリカの方が好ましい。

【0106】さらに本発明に用いるシリカ微粉体は疎水化処理されているものが好ましい。疎水化処理するには、シリカ微粉体と反応あるいは物理吸着する有機ケイ素化合物などで化学的に処理することによって付与される。好ましい方法としては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された乾式シリカ微粉体をシランカップリング剤で処理した後シリコンオイルの如き有機ケイ素化合物で処理する方法、あるいはシランカップリング剤で処理すると同時にシリコンオイルの如き有機ケイ素化合物で処理する方法が挙げられる。

【0107】疎水化処理に使用されるシランカップリング剤としては、例えばヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルクロロシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルフェニルジクロロシラン、ベンジルジメチルクロロシラン、ブロムメチルジメチルクロロシラン、 α -クロロエチルトリクロロシラン、 β -クロロエチルトリクロロシラン、クロルメチルジメチルクロロシラン、トリオルガノシランメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリ

オルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1,3-ジフェニルテトラメチルジシロキサンが挙げられる。

【0108】疎水化処理に使用される有機ケイ素化合物としては、シリコンオイルが挙げられる。好ましいシリコンオイルとしては、25℃における粘度がおおよそ30～1,000センチストークスのものが用いられ、例えばジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、 α -メチルスチレン変性シリコンオイル、クロルフェニルシリコンオイル、フッ素変性シリコンオイルが好ましい。

【0109】シリコンオイル処理の方法は、例えばシランカップリング剤で処理されたシリカ微粉体とシリコンオイルとをヘンシェルミキサーの如き混合機を用いて直接混合しても良いし、ベースとなるシリカヘシリコンオイルを噴射する方法によっても良い。あるいは適当な溶剤にシリコンオイルを溶解あるいは分散せしめた後、ベースのシリカ微粉体とを混合し、溶剤を除去して作製しても良い。

【0110】さらに本発明に用いられるシリカ微粉体の疎水化処理の好ましい系体は、ジメチルジクロロシランで処理し、次いでヘキサメチルジシラザンで処理し、次いでシリコンオイルで処理することにより調製する方法が挙げられる。

【0111】上記のようにシリカ微粉体を2種以上のシランカップリング剤で処理し、後にオイル処理することが疎水化度を効果的に上げることができ、好ましい。

【0112】上記シリカ微粉体における疎水化処理、更には、オイル処理を酸化チタン微粉体に施したのも本発明において使用可能であり、シリカ系同様に好ましい。

【0113】磁性トナーと混合される無機微粉体または疎水性無機微粉体は、磁性トナー100重量部に対して0.1乃至5重量部（好ましくは、0.1乃至3重量部）使用するのが良い。

【0114】本発明において、磁性トナーには、必要に応じてシリカ微粉体以外の外部添加剤を添加してもよい。

【0115】この外部添加剤としては、例えば帯電補助剤、導電性付与剤、流動性付与剤、ケーキング防止剤、熱ロール定着時の離型剤、滑剤、研磨剤等の働きをする樹脂微粒子や無機微粒子が挙げられる。

【0116】樹脂微粒子としては、後述する測定方法に基づく個数平均粒径が0.03乃至1.0 μ mのものが好ましく、その樹脂を構成する重合性単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 p -メトキシスチレン及び p -エ

チルスチレンの如きスチレン系単量体；アクリル酸；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸2-クロロエチル及びアクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル類；メタクリル酸；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル及びメタクリル酸ジエチルアミノエチルの如きメタクリル酸エステル類；その他のアクリロニトリル；メタクリロニトリル；及びアクリルアミドの如き単量体が挙げられる。

【0117】上記単量体を用いた樹脂微粒子の重合方法としては、懸濁重合、乳化重合、リープフリー重合が使用可能であるが、より好ましくは、ソープフリー重合によって得られる粒子が良い。

【0118】特に、上記特徴を有する樹脂微粒子は、感光体ドラムの如き潜像担持体を一次帯電するための帯電部材として、ローラー、ブラシ及びブレードの如き接触帯電部材を用いる場合、ドラム融着の抑制に多大な効果をもたらすことができる。

【0119】無機微粒子としては、ステアリン酸亜鉛の如き滑剤、或いは酸化セリウム、炭化ケイ素、チタン酸ストロンチウム等の研磨剤、中でもチタン酸ストロンチウムが好ましい。或いは例えば酸化チタン、酸化アルミニウム等の流動性付与剤、中でも特に疎水性のものが好ましい。ケーキング防止剤、或いは例えばカーボンブラック、酸化亜鉛、酸化アンチモン、酸化スズ等の導電性付与剤、また逆極性の白色微粒子及び黒色微粒子を現像性向上剤として少量用いることもできる。

【0120】本発明に係る静電荷像を現像するためのトナーを作製するには磁性酸化鉄及び結着樹脂、必要に応じて着色剤としての顔料又は染料、荷電制御剤、その他の添加剤等をボールミルの如き混合機により充分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて溶融、捏和及び練肉して樹脂類を互いに相溶せしめた中に磁性酸化鉄及び顔料又は染料を分散又は溶解せしめ、冷却固化後粉砕及び厳密な分級をおこなって本発明に係るトナーを得ることが出来る。

【0121】次に、本発明に使用される磁性酸化鉄の構成及び製造法について説明する。

【0122】本発明に使用される磁性酸化鉄におけるケイ素元素及び他種金属元素は、基本的に該磁性酸化鉄の内部及び表面部双方に存在するものである。

【0123】本発明の実施例に示す磁性酸化鉄を酸による溶解法により内部金属元素分布を調べたところ、磁性

酸化鉄の中心部からケイ素元素及び他種金属元素は存在し、表面部に向かって含有量が傾斜的に増加していることが明らかとなった。

【0124】本発明に係るケイ素元素を有する磁性酸化鉄は、例えば下記方法で製造される。

【0125】第一鉄塩水溶液に所定量のMn、Zn、Ni、Cu、Co、Cr、Cd、Al、Sn及びMgから選ばれる1種以上の金属塩及びケイ酸塩を添加した後、鉄成分に対して当量または当量以上の水酸化ナトリウムの如きアルカリを加え、水酸化第一鉄を含む水溶液を調製する。調製した水溶液のpHをpH7以上（好ましくはpH8乃至10）に維持しながら空気を吹き込み、水溶液を70℃以上に加温しながら水酸化第一鉄の酸化反応をおこない、磁性酸化鉄粒子の芯となる種晶をまず生成する。

【0126】次に、種晶を含むスラリー状の液に前に加えたアルカリの添加量を基準として約1当量の硫酸第一鉄を含む水溶液を加える。液のpHを6乃至10に維持しながら空気を吹き込みながら水酸化第一鉄の反応をすすめ種晶を芯にして磁性酸化鉄粒子を成長させる。酸化反応がすすむにつれて液のpHは酸性側に移行していくが、液のpHは6未満にしない方が好ましい。酸化反応の終期に液のpHを調整することにより、磁性酸化鉄粒子の表層および表面に他の金属化合物を所定量偏在させることが好ましい。

【0127】添加に用いるケイ酸塩としては、ケイ酸ナトリウム及びケイ酸カリウムが例示される。添加に用いる鉄以外の金属塩としては、硫酸塩、硝酸塩、塩化物が使用できる。

【0128】第一鉄塩としては、一般的に硫酸法チタン製造に副生する硫酸鉄、鋼板の表面洗浄に伴って副生する硫酸鉄の利用が可能であり、更に塩化鉄等可能である。

【0129】水溶液法による磁性酸化鉄の製造方法は一般に反応時の粘度の上昇を防ぐこと、及び、硫酸鉄の溶解度から鉄濃度0.5乃至2mol/リットルが用いられる。硫酸鉄の濃度は一般に薄いほど製品の粒度が細くなる傾向を有する。反応に際しては、空気量が多い程、そして反応温度が低いほど微粒化しやすい。

【0130】上述の製造方法により、透過電顕写真による観察で、ケイ素元素及び他種金属元素を有する磁性酸化鉄粒子が、主に板状面を有さない曲面で形成された球形状粒子から構成され、八面体粒子を殆ど含まない磁性酸化鉄を生成し、その磁性酸化鉄をトナーに使用することが好ましい。

【0131】本発明における各種物性データの測定法を以下に詳述する。

【0132】(1) 金属元素量

本発明において、磁性酸化鉄中の鉄以外の金属元素の含有量（鉄元素を基準とする）および鉄元素の溶解率及び

鉄元素溶解率に対する鉄以外の金属元素の含有量は、次のような方法によって求めることができる。例えば、5リットルのビーカーに約3リットルの脱イオン水を入れ45乃至50℃になるようにウォーターバスで加温する。約400mlの脱イオン水でスラリーとした磁性酸化鉄約25gを約300mlの脱イオン水で水洗いしながら、該脱イオン水とともに5リットルビーカー中に加える。

【0133】次いで、温度を約50℃、攪拌スピードを約200rpmに保ちながら、特級塩酸または塩酸とフッ化水素酸との混酸を加え、溶解を開始する。このと

$$\text{鉄元素溶解率(\%)} = \frac{\text{サンプル中の鉄元素濃度(ml/g)}}{\text{完全に溶解した時の鉄元素濃度(ml/g)}} \times 100$$

各サンプルごとの鉄元素以外の金属元素の含有量は次式によって計算される。

$$\text{鉄元素以外の金属元素含有率(\%)} = \frac{\text{鉄元素以外の金属元素濃度(ml/g)}}{\text{鉄元素濃度(ml/g)}} \times 100$$

磁性酸化鉄の鉄元素以外の金属元素の全含有量Aは、全て溶解した後の磁性酸化鉄の単位重量当たりの金属元素濃度(mg/リットル)に相当する。

【0137】磁性酸化鉄の鉄元素以外の金属元素の含有量B及びCは、磁性酸化鉄の溶解率が20%或いは10%の場合に、検出される磁性酸化鉄の単位重量当たりの鉄元素以外の金属元素濃度(mg/リットル)に相当する。

【0138】(2)磁性酸化鉄の高密度
本発明における磁性酸化鉄粒子の高密度は、JIS-K-5101の顔料試験法に準じて測定した。

【0139】(3)磁性酸化鉄の球形度
本発明における磁性酸化鉄の球形度の算出は次のように行う。

【0140】

【数3】

$$\text{球形度}\Psi = \frac{\text{磁性酸化鉄粒子の最小長}(\mu\text{m})}{\text{磁性酸化鉄粒子の最大長}(\mu\text{m})}$$

球形度(Ψ)は、電子顕微鏡(日立製作所/H-700H)でコロジオン膜銅メッシュに処理した磁性酸化鉄の試料を用いて、加電圧100kVにて、10000倍で撮影し、焼き付け倍率3倍として、最終倍率30000倍とする。これによって形状の観察を行い、ランダムに100個の磁性酸化鉄粒子検体を選び出し、最大長及び最小長を測定し、次いで計算値を平均したものとする。

【0141】(4)磁性酸化鉄の個数平均粒径
透過電子顕微鏡写真(倍率30000倍)より写真上の粒子を無作為に100個選び、その粒子径を計測し、その平均値をもって、個数平均粒径とした。

【0142】(5)トナーの酢酸エチル不溶成分の定量とNMR測定試料の調製

トナー4gを精秤して500mlのビーカーにいれ酢酸エチル300mlを加え、室温でマグネチックスターラ

き、塩酸水溶液は約3規定となっている。溶解開始から、すべて溶解して透明になるまでの間に数回約20mlサンプリングし、0.1μmメンブランフィルターでろ過し、ろ液を採取する。ろ液をプラズマ発光分光(ICP)によって、鉄元素及び鉄元素以外の金属元素の定量を行う。

【0134】次式によって、各サンプルごとの鉄元素溶解率が計算される。

【0135】

【数1】

【0136】

【数2】

一を用いて約5時間攪拌する。1時間程静置した後に、慎重に沈殿物と酢酸エチル溶液をデカンテーションにより分離する。少量の酢酸エチルで沈殿物を洗浄した後に、酢酸エチルを蒸発乾固して溶解した樹脂成分を定量することにより酢酸エチル不溶樹脂成分を定量する。

【0143】ビーカーに残った酢酸エチルに不溶な沈殿物は、ビーカーに200mlのクロロホルムを加え、室温でマグネチックスターラーを用いて約2時間半攪拌する。1時間程静置した後に、慎重に浮遊物(不溶成分)と沈殿している着色剤(磁性体)をデカンテーションにより分離して、クロロホルムを蒸発乾固する。以上の操作により、酢酸エチルに不溶な成分の定量とNMR測定試料を得ることができる。

【0144】(6)酢酸エチルに不溶な成分及び可溶な成分のNMR測定

測定装置: FT NMR装置 JNM-EX400(日本電子社製)

測定周波数: 400MHz

パルス条件: 5.0μs

データポイント: 32768

遅延時間: 25sec.

周波数範囲: 10500Hz

積算回数: 16回

測定温度: 40℃

試料: 測定試料200mgをφ5mmのサンプルチューブに入れ、溶媒としてCDCl₃(TMS0.05%)を添加し、これを40℃の恒温槽内で溶解させて調製する。

【0145】(7)結着樹脂原料又はトナーの結着樹脂の分子量分布の測定

GPCによるクロマトグラムの分子量は次の条件で測定される。

【0146】40℃のヒートチャンバー中でカラムを安

定化させ、この温度におけるカラムに、溶媒としてテトラヒドロフラン（THF）を毎分1mlの流速で流す。試料が結着樹脂原料の場合は、結着樹脂原料をロールミルに素通し（130℃、15分）したものを用いる。試料がトナーの場合は、トナーをTHFに溶解後0.2μmフィルターで濾過し、その濾液を試料として用いる。試料濃度として0.05～0.6重量％に調整した樹脂のTHF試料溶液を50～200μl注入して測定する。試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作製された検量線の対数値とカウント数との関係から算出する。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えば、Pressure Chemical Co. 製あるいは、東洋ソーダ工業社製の分子量が 6×10^2 , 2.1×10^3 , 4×10^3 , 1.75×10^4 , 5.1×10^4 , 1.1×10^5 , 3.9×10^5 , 8.6×10^5 , 2×10^6 , 4.48×10^6 のものを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。検出器にはRI（屈折率）検出器を用いる。

【0147】カラムとしては、 $10^3 \sim 2 \times 10^6$ の分子量領域を適確に測定するために、市販のポリスチレンゲルカラムを複数組合せるのが良く、例えば、Water's社製のμ-styragel 500, 10^3 , 10^4 , 10^5 の組合せや、昭和電工社製のshodex KA-801, 802, 803, 804, 805, 806, 807の組合せが好ましい。

【0148】(8) ^1H -NMR及び ^{13}C -NMR測定による酢酸エチルに不溶な成分及び可溶な成分中のポリエステル樹脂の定量

^1H -NMR及び ^{13}C -NMRを用いて各モノマー組成存在比率をモル比率で求め、このモル比率での各モノマー組成存在比率から各モノマーの分子量を用い、エステル交換に伴う脱水量は無視してポリエステル樹脂成分の含有量を重量％で算出する。

【0149】(^1H -NMR（核磁気共鳴）スペクトルの測定)

測定装置：FT NMR装置 JNM-EX400

（日本電子社製）

測定周波数：400MHz

パルス条件：5.0μs

データポイント：32768

周波数範囲：10500Hz

積算回数：10000回

測定温度：60℃

試料：測定試料50mgをφ5mmのサンプルチューブに入れ、溶媒として CDCl_3 を添加し、これを60℃の恒温槽内で溶解させて調製する。

【0150】(^{13}C -NMR（核磁気共鳴）スペクトルの測定)

測定装置：FT NMR装置 JNM-EX400

（日本電子社製）

測定周波数：400MHz

パルス条件：5.0μs

データポイント：32768

遅延時間：25sec.

周波数範囲：10500Hz

積算回数：16回

測定温度：40℃

試料：測定試料200mgをφ5mmのサンプルチューブに入れ、溶媒として CDCl_3 （TMS0.05％）を添加し、これを40℃の恒温槽内で溶解させて調製する。

【0151】 ^1H -NMR及び ^{13}C -NMR測定による酢酸エチルに不溶な成分中及び可溶な成分中のポリエステル樹脂の含有量の定量の一具体例を図5乃至8を用いて下記に記載する。

【0152】① ^1H -NMR測定によるアルコール成分の存在比率の決定（図6及び7参照）

プロポキシ化ビスフェノールA（PO-BPA）及びエトキシ化ビスフェノールA（EO-BPA）の存在比率は、 ^1H -NMRスペクトルにおける5.2ppm、5.3ppm及び5.4ppm付近のプロポキシ基の水素（各1H相当：図8参照）のシグナルと4.3ppm及び4.65ppm付近のエトキシ基の水素（各4H相当）のシグナルとの強度比から求める。

【0153】② ^1H -NMR測定による芳香族カルボン酸成分の存在比率の決定（図6及び7参照）

テレフタル酸及びトリメリット酸の存在比率は、 ^1H -NMRスペクトルにおける8ppm付近のテレフタル酸の水素（4H相当）のシグナルと7.6ppm、7.8ppm及び8.4ppm付近のトリメリット酸の水素（各1H相当）のシグナルとの強度比から求める。

【0154】③ ^1H -NMR測定によるスチレンの存在比率の決定（図6及び7参照）

スチレンの存在比率は、 ^1H -NMRスペクトルにおける6.6ppm付近の水素（1H相当）のシグナルの強度比から求める。

【0155】④ ^{13}C -NMR測定による脂肪族カルボン酸、（メタ）アクリル酸エステル及びPO-BPA、EO-BPAの（メタ）アクリル酸エステル化合物（ビニル系重合体とポリエステル樹脂との反応生成物）の存在比率の決定（図5参照）

脂肪族カルボン酸、（メタ）アクリル酸エステル及びビニル系重合体とポリエステル樹脂との反応生成物の存在比率は、 ^{13}C -NMRスペクトルにおける173.5ppm及び174ppm付近の脂肪族カルボン酸のカルボキシル基の炭素（各1C相当）のシグナルと176ppm付近の（メタ）アクリル酸エステルのカルボキシル基の炭素（1C相当）のシグナルと169ppm付近の新

たに検出されたピークの(メタ)アクリル酸エステルのカルボキシル基の炭素(1C相当)のシグナルと強度比から求める。

【0156】⑤¹³C-NMR測定による脂肪族カルボン酸と芳香族カルボン酸の存在比率の決定(図5参照)

脂肪族カルボン酸と芳香族カルボン酸の存在比率は、¹³C-NMRスペクトルにおける165ppm付近のテレフタル酸及びトリメリット酸のカルボキシル基の炭素(1C相当)のシグナルと上記④の脂肪族カルボン酸のカルボキシル基の炭素(各1C相当)のシグナルの強度比の比較から求める。

【0157】⑥¹³C-NMR測定によるスチレンの存在比率の決定(図5参照)

スチレンの存在比率は、¹³C-NMRスペクトルにおける125ppm付近のパラ位の炭素(1C相当)のシグナルの強度比から求める。

【0158】⑦酢酸エチルに不溶な成分中及び可溶な成分中のポリエステル樹脂成分の含有量の決定

上記①乃至③の¹H-NMRスペクトルから、PO-BPA、EO-BPA、テレフタル酸、トリメリット酸及びスチレンの各モノマー組成存在比率をモル比率で算出し、さらに上記④乃至⑥の¹³C-NMRスペクトルから、PO-BPA、EO-BPAの(メタ)アクリル酸エステル化合物(ビニル系重合体とポリエステル樹脂との反応生成物)、脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸及びスチレンの各モノマー組成存在比率をモル比率で算出することにより、全構成モノマーの組成存在比率をモル比率で算出する。このモル比率での各モノマー組成存在比率から各モノマーの分子量を用い、エステル交換に伴う脱水量は無視してポリエステル樹脂成分の含有量を重量%で算出する。

【0159】

【実施例】以下、本発明を製造例、実施例により具体的に説明する。尚、実施例において、「部」及び「%」は、特に記載のない場合には、「重量部」及び「重量%」を意味する。

【0160】磁性酸化鉄の製造：

〔製造例1〕

硫酸第一鉄水溶液中に、鉄元素に対しケイ素元素の含有

率が1.8%となるようにケイ酸ソーダを添加し、更に鉄元素に対し亜鉛元素の含有率が0.6%となるように硫酸亜鉛を添加した後、鉄イオンに対して1.0~1.1当量の苛性ソーダ溶液を混合し、水酸化第一鉄を含む水溶液を調製した。

【0161】水溶液のpHをpH7乃至10(例えばpH9)に維持しながら、空気を吹き込み、80乃至90℃で酸化反応を行い、種晶を生成させるスラリー液を調製した。

【0162】次いで、このスラリー液に当初のアルカリ量(ケイ酸ソーダのナトリウム成分及び苛性ソーダのナトリウム成分)に対し0.9乃至1.2当量となるよう硫酸第一鉄水溶液を加えた後、スラリー液のpH6乃至10(例えばpH8)に維持して、空気を吹き込みながら酸化反応をすすめ、酸化反応の終期にpHを調整し、磁性酸化鉄粒子表面にケイ酸成分及び亜鉛成分を偏在させた。生成した磁性酸化鉄粒子を常法により洗浄、濾過、乾燥し、次いで凝集しているのを解砕処理し、磁性酸化鉄Aを得た。

【0163】得られた磁性酸化鉄の鉄元素とケイ素元素及び他種金属元素の溶解量の関係及び特性を表1に示す。

【0164】〔製造例2~6〕ケイ酸ソーダの添加量、他種金属塩の添加量を表1に示す通りになるように変えた以外は、製造例1と同様にして表1に示す特性の磁性酸化鉄B~Fを得た。

【0165】〔比較製造例1〕製造例1でケイ酸ソーダと硫酸亜鉛を添加しない以外は製造例1と同様にして表1に示すような特性を有する磁性酸化鉄aを得た。

【0166】〔比較製造例2〕比較製造例1により得られた磁性酸化鉄100部に対して、0.7部のケイ酸微粉体をヘンシェルミキサーで混合し表1に示すような特性を有する磁性酸化鉄bを得た。

【0167】〔比較製造例3〕ケイ酸ソーダの添加量、他種金属塩の添加量を表1に示す通りになるように変えた以外は、製造例1と同様にして表1に示す特性の磁性酸化鉄c~jを得た。

【0168】

〔表1〕

	磁性 酸化鉄	元素元素 含有率 (%)	(B ₀ /A ₀) ×100 (%)	(C ₀ /A ₀) ×100 (%)	元素元素 含有率 (%)	(B ₀ /A ₀) ×100 (%)	元素元素 含有率 (%)	(B ₀ /A ₀) ×100 (%)	元素元素 含有率 (%)	(B ₀ /A ₀) ×100 (%)	元素元素 含有率 (%)	(B ₀ /A ₀) ×100 (%)	密度 (g/cm ³)	球形度 φ	個数平均 粒径 (μm)
製造例1	A	0.6	72	60	—	—	0.6	67	—	—	—	—	0.56	0.90	0.23
製造例2	B	0.5	61	51	1.2	76	0.6	85	0.4	98	—	—	0.57	0.93	0.22
製造例3	C	0.7	89	59	—	—	—	—	0.5	98	—	—	0.56	0.83	0.18
製造例4	D	0.6	55	45	1.2	74	0.5	85	—	—	—	—	0.59	0.83	0.19
製造例5	E	0.7	67	57	—	—	—	—	—	—	0.5	61	0.58	0.91	0.22
製造例6	F	0.5	60	42	1.3	72	0.6	90	—	—	0.5	98	0.57	0.91	0.24
製造例7	G	0.5	77	58	—	—	—	—	—	—	0.5	30	0.66	0.90	0.24
比較製造例1	a	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.62	0.83	0.23
比較製造例2	b	0.7% ベンゾール混合	100	100	—	—	—	—	—	—	—	—	0.65	0.83	0.24
比較製造例3	c	0.8	75	65	—	—	—	—	—	—	—	—	0.48	0.82	0.19
比較製造例4	d	—	—	—	1.8	76	—	—	—	—	—	—	0.55	0.88	0.22
比較製造例5	e	1.1	77	65	—	—	—	—	—	—	0.2	50	0.58	0.90	0.24
比較製造例6	f	0.1	48	36	1.9	61	—	—	—	—	—	—	0.61	0.91	0.22
比較製造例7	g	0.5	70	66	—	—	—	—	1.1	83	—	—	0.66	0.89	0.20
比較製造例8	h	0.6	81	69	0.3	48	—	—	—	—	—	—	0.59	0.88	0.25
比較製造例9	i	0.6	98	88	—	—	—	—	0.08	88	—	—	0.63	0.91	0.17
比較製造例10	j	0.3	23	15	—	—	0.3	51	—	—	—	—	0.67	0.87	0.17

【0169】重合体の製造：

【製造例1】

(a) 低架橋度樹脂組成物(A)の製造

- ・テレフタル酸：6.0mol
- ・式(1-3)で表されるコハク酸誘導体：1.0mol
- ・無水トリメリット酸：1.0mol
- ・PO-BPA：7.0mol
- ・EO-BPA：3.0mol

【0170】上記原料をエステル化触媒と共にオートクレーブに仕込み、減圧装置、水分離装置、温度計及び攪拌装置を付し、常法に従って、210℃で縮重合反応を行ない低架橋度ポリエステル樹脂を得た。

【0171】ここで得られたポリエステル樹脂70部をキシレン100部に完全に溶解後、スチレン23部、2-エチルヘキシルアクリレート6部、アクリル酸1部及び重合開始剤としてト-ブチルハイドロパーオキシド1部をキシレン30部に溶解したものを、窒素雰囲気下約110℃の温度で、約1時間かけて滴下した。その温度で6時間保持してラジカル重合反応を終了し、脱溶剤することによりポリエステル樹脂、ビニル系共重合体及びこれらが化学的に反応した樹脂を含む低架橋度樹脂組成物(A)を得た。

【0172】(b) 高架橋度樹脂組成物(B)の製造
次に表3の結着樹脂1の欄に示した様なモノマーの種類及び組成比とした以外は、低架橋度樹脂組成物(A)を製造するのと同様にして高架橋度樹脂組成物(B)を得た。

【0173】(c) 結着樹脂の製造

得られた高架橋度樹脂組成物(B)27部及び低架橋度樹脂組成物(A)70部をキシレン200部に膨潤・溶

解後、スチレン2部、2-エチルヘキシルアクリレート0.8部、アクリル酸0.2部、ジビニルベンゼン0.01部及び重合開始剤としてト-ブチルハイドロパーオキシドを0.05部溶解したものを窒素雰囲気下、約125℃の温度で、約1時間かけて滴下した。その温度を5時間保持し、脱溶剤することにより高度に架橋されたポリエステル樹脂、若干架橋したポリエステル樹脂、ビニル系共重合体及びこれらが化学的に反応した樹脂からなる本発明の結着樹脂(1)を得た。

【0174】本発明の結着樹脂(1)において、ビニル系共重合体とポリエステル樹脂組成物が化学的に反応していることは¹³C-NMRにより検証することができる。

【0175】一般的にはスチレンと共重合したアクリル酸エステルエステルのエステル基の¹³C-NMRにより測定されるシグナルは、アクリル酸エステルの単独重合体のそれよりスチレンのベンゼン環の影響により高磁場側へ数ppmシフトする現象が知られている。この現象はエステル基としてポリエステル樹脂組成物が存在する場合も同様である。ここでは、トリメリット酸のカルボキシル基の炭素に注目した。

【0176】低架橋度ポリエステル樹脂組成物の¹³C-NMR測定結果を図3に、低架橋度ポリエステル樹脂組成物と反応したのと同じ組成のスチレンと2-エチルヘキシルアクリレートの測定結果を図4に、本発明の結着樹脂(1)の¹³C-NMR測定結果を図5に示す。

【0177】各々の樹脂組成物の測定結果を表2に示す。

【0178】

【表2】

^{13}C -NMR測定結果

	新に検出されたシグナル (約168ppm)	トリメチル酸のカルボキシル基のシグナル (約172ppm) (約174ppm)		アクリル酸エステルの カルボキシル基のシグナル (約176ppm)
低架橋度ポリエステル	-	○	○	-
ビニル系共重合体	-	-	-	○
本発明の結着樹脂(1)	○	○	○	○

【0179】[製造例2～6]モノマーの種類及び組成を表3、4、7の様にかえて結着樹脂(2)～(6)を得た。

組成を表5～7の様にかえて比較用結着樹脂(1)～(6)を得た。

【0181】

【0180】[比較製造例1～6]モノマーの種類及び

【表3】

低架橋度組成物(実施例)

	ポリエステル系モノマー組成(mol)						ビニル系モノマー組成(重量%)			仕込み組成	
	TPA	TMA	それ以外の酸	PO-BPA	EO-BPA	それ以外のアルコール	スチレン	アクリル酸エステル類	架橋剤	ポリエステル	ビニル系
結着樹脂(1)	6	1	例示式(1-3) 1	7	3	-	74	2-エチルヘキシルアクリレート 23	t-ブチルハイドロキサイト 3	70重量部	30重量部
結着樹脂(2)	6	1	例示式(1-1) 1	7	3	-	82	ブチルアクリレート 18	-	70重量部	30重量部
結着樹脂(3)	7	1	-	7	3	例示式(6-1) 1	85	ブチルアクリレート 15	-	50重量部	50重量部
結着樹脂(4)	2.5	6	-	6	4	-	78	2-エチルヘキシルアクリレート 21.5	ジニルベンゼン 0.5	85重量部	15重量部
結着樹脂(5)	5.5	3	例示式(1-2) 2	7.5	2.5	例示式(6-1) 2	80	ラウリルアクリレート 19.8	ジニルベンゼン 0.2	60重量部	40重量部
結着樹脂(6)	6	1	例示式(1-1) 2	7	3	-	83	ブチルアクリレート 17.5	ジニルベンゼン 0.5	30重量部	70重量部

【0182】

【表4】

高架橋度樹脂組成物(実施例)

	ポリエステル系モノマー組成(mol)						ビニル系モノマー組成(重量%)			仕込み組成	
	TPA	TMA	それ以外の酸	PO-BPA	EO-BPA	それ以外のアルコール	スチレン	アクリル酸エステル類	架橋剤	ポリエステル	ビニル系
結着樹脂(1)	6	16	例示式(1-3) 12	7	3	-	-	-	-	100重量部	-
結着樹脂(2)	5	20	例示式(3-2) 10	9	4	-	80	ブチルアクリレート 18.8	ジニルベンゼン 1.2	80重量部	10重量部
結着樹脂(3)	9	16	-	7	3	例示式(6-1) 12	85	ブチルアクリレート 14.5	ジニルベンゼン 0.5	60重量部	40重量部
結着樹脂(4)	5	30	例示式(1-1) 15	10	4	例示式(6-1) 20	78	ブチルアクリレート 20	ジニルベンゼン 2	80重量部	10重量部
結着樹脂(5)	3	21	例示式(1-1) 10	7	3	-	81.5	ブチルアクリレート 17.2	ジニルベンゼン 1.3	70重量部	30重量部
結着樹脂(6)	5	25	例示式(1-2) 12	7	3	例示式(6-1) 18	85	ブチルアクリレート 15	-	55重量部	45重量部

【0183】

【表5】

低架橋度樹脂組成物 (比較例)

	ポリエステル系モノマー組成 (mol)						ビニル系モノマー組成 (重量%)			仕込み組成	
	TPA	TMA	それ以外の酸	PO-BPA	EO-BPA	それ以外のアルコール	スチレン	アクリル酸エステル類	架橋剤	ポリエステル	ビニル系
比較用結着樹脂 (1)	7	1	—	7	3	—	74	2-エチルヘキシルアクリレート 20、アクリル酸3	t-ブチルヒドロパーオキサイド 3	70重量部	30重量部
比較用結着樹脂 (2)	2	7	—	7	3	—	82	アクリルアクリレート 17	ジニルベンゼン 1	70重量部	30重量部
比較用結着樹脂 (3)	6	1	例示式 (1-3) 1	7	3	—	77	2-エチルヘキシルアクリレート 20、アクリル酸3	—	88重量部	2重量部
比較用結着樹脂 (4)	6	1	例示式 (1-3) 1	7	3	—	77	2-エチルヘキシルアクリレート 20、アクリル酸3	—	15重量部	85重量部
比較用結着樹脂 (5)	6	1	例示式 (1-3) 1	7	3	—	77	2-エチルヘキシルアクリレート 20、アクリル酸3	—	80重量部	20重量部
比較用結着樹脂 (6)	6	1	例示式 (1-3) 1	7	3	—	77	2-エチルヘキシルアクリレート 20、アクリル酸3	—	40重量部	60重量部

【0184】

【表6】

高架橋度樹脂組成物 (比較例)

	ポリエステル系モノマー組成 (mol)						ビニル系モノマー組成 (重量%)			仕込み組成	
	TPA	TMA	それ以外の酸	PO-BPA	EO-BPA	それ以外のアルコール	スチレン	アクリル酸エステル類	架橋剤	ポリエステル	ビニル系
比較用結着樹脂 (1)	17	16	—	7	3	—	—	—	—	100重量部	—
比較用結着樹脂 (2)	5	4	例示式 (1-1) 20	10	4	例示式 (6-1) 25	80	アクリルアクリレート 18	ジニルベンゼン 2	80重量部	20重量部
比較用結着樹脂 (3)	6	16	例示式 (1-3) 1	7	3	—	—	—	—	100重量部	—
比較用結着樹脂 (4)	5	16	例示式 (1-3) 1	7	3	—	80	アクリルアクリレート 18	ジニルベンゼン 2	30重量部	70重量部
比較用結着樹脂 (5)	5	16	例示式 (1-3) 1	7	3	—	80	アクリルアクリレート 18	ジニルベンゼン 2	60重量部	40重量部
比較用結着樹脂 (6)	5	16	例示式 (1-3) 1	7	3	—	80	アクリルアクリレート 18	ジニルベンゼン 2	80重量部	20重量部

【0185】

【表7】

結着樹脂の仕込み組成

	結着樹脂の仕込み組成		
	低架橋度樹脂	高架橋度樹脂	ビニル系
結着樹脂 (1)	70重量部	27重量部	3重量部
結着樹脂 (2)	70重量部	27重量部	3重量部
結着樹脂 (3)	90重量部	7重量部	3重量部
結着樹脂 (4)	20重量部	65重量部	15重量部
結着樹脂 (5)	50重量部	40重量部	10重量部
結着樹脂 (6)	40重量部	40重量部	20重量部
比較用結着樹脂 (1)	70重量部	27重量部	3重量部
比較用結着樹脂 (2)	10重量部	87重量部	3重量部
比較用結着樹脂 (3)	70重量部	29.5重量部	0.5重量部
比較用結着樹脂 (4)	70重量部	27重量部	3重量部
比較用結着樹脂 (5)	70重量部	27重量部	3重量部
比較用結着樹脂 (6)	70重量部	27重量部	3重量部

【0186】

トナーの製造：

〔実施例1〕

結着樹脂1	100部
磁性酸化鉄B	100部
アゾ系鉄錯体	1部
低分子量ポリエチレン	3部

【0187】上記混合物を二軸エクストルーダーで熔融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉碎し、粗粉碎物をジェットミルで微粉碎し、得られた微粉碎粉を風力分級機で分級して重量平均粒径6.7 μ mの磁性トナー粒子を得た。

【0188】このトナー粒子100部と、ヘキサメチルジシラザン処理後ジメチルシリコンオイルで処理を行った疎水性シリカ微粉体1.0部とをヘンシェルミキサーで混合してトナーを調製した。

【0189】このトナーの結着樹脂100部に対する酢酸エチルに不溶な成分を定量したところ、混在するワックスを除いた樹脂組成物は16部であった。さらにNM Rにより酢酸エチルに不溶な結着樹脂成分及び溶解する結着樹脂成分に含有されるポリエステル樹脂成分Gp、Spを定量したところ、Gp=約88%、Sp=約63%であり、比(Sp/Gp)=0.72であり、式(1-3)で表わせるコハク酸誘導体の存在量を定量したところ、酢酸エチルに不溶な成分に全仕込み量の約77%含有されていた。

【0190】(画出し試験)キヤノン製レーザービームプリンターLBP-450を24枚機に改造したマシンを用い、高温高湿(35℃, 90%RH)及び低温低湿(5℃, 10%RH)環境下で、カートリッジにトナー補給しながら30000枚のプリントアウト試験を行い、以下の評価を行った。

【0191】(1)画像濃度

通常の複写機用普通紙(75g/m²)へのプリントアウト画像の画像濃度により評価した。尚、画像濃度は「マクベス反射濃度計」(マクベス社製)を用いて、原稿濃度が0.00の白地部分のプリントアウト画像に対する相対濃度を測定した。

【0192】(2)カブリ

リフレクトメーター(東京電色(株)製)により測定した転写紙の白色度と、ベタ白をプリント後の転写紙の白色度との比較からカブリを算出した。尚、環境は、低温低湿下(5℃, 10%RH)とした。

【0193】(3)転写率

感光体上に形成されたトナー画像を透明な粘着テープで採取し、その画像濃度(a)をマクベス反射濃度計で測定する。次に、再度トナー画像を感光体上に形成して、転写紙に転写し、転写後に感光体上に残ったトナー画像を同様に採取し、画像濃度(b)を測定する。感光体上から転写紙への転写率(%)は以下のように算出する。

【0194】

【数4】

$$\text{転写率(\%)} = \frac{(a)-(b)}{(a)} \times 100$$

【0195】〔実施例2～6〕結着樹脂1の代わりに結着樹脂2～6を用いる以外は実施例1と同様にしてトナーを得、評価した。

【0196】〔比較例1～6〕結着樹脂1の代わりに比較用結着樹脂1～6を用いる以外は実施例1と同様にしてトナーを得、評価した。

【0197】〔実施例7～12〕磁性酸化鉄Bの代わりに磁性酸化鉄A、C～Gを用いる以外は実施例1と同様にしてトナーを得、評価した。

【0198】〔比較例7～16〕磁性酸化鉄Bの代わりに磁性酸化鉄a～jを用いる以外は実施例1と同様にしてトナーを得、評価した。

【0199】

【表8】

	結着樹脂	不溶樹脂 (重量部)	酢酸エチル不溶分 例示モノマー含有量 (対全仕込み重量%)	Gp(重量%)	Sp(重量%)	Sp/Gp
実施例1	結着樹脂1	16	77	88	63	0.72
実施例2	結着樹脂2	20	61	86	65	0.76
実施例3	結着樹脂3	9	30	65	37	0.57
実施例4	結着樹脂4	65	45	92	82	0.89
実施例5	結着樹脂5	30	68	70	65	0.93
実施例6	結着樹脂6	25	54	46	30	0.65
比較例1	比較用結着樹脂1	13	—	95	65	0.68
比較例2	比較用結着樹脂2	65	79	85	62	0.73
比較例3	比較用結着樹脂3	17	75	99	95	0.96
比較例4	比較用結着樹脂4	21	78	33	18	0.55
比較例5	比較用結着樹脂5	20	70	63	78	1.19
比較例6	比較用結着樹脂6	19	73	82	36	0.44

【0200】

【表9】

	磁性 酸化鉄	結着樹脂	画像濃度		カブリ	転写率(%)	
			高温高湿	低温低湿		高温高湿	低温低湿
実施例1	B	結着樹脂1	1.43	1.43	0.6	93	94
実施例2	B	結着樹脂2	1.42	1.43	0.9	93	93
実施例3	B	結着樹脂3	1.38	1.41	2.2	86	90
実施例4	B	結着樹脂4	1.34	1.40	3.1	84	87
実施例5	B	結着樹脂5	1.36	1.39	2.0	88	90
実施例6	B	結着樹脂6	1.39	1.40	2.7	87	91
実施例7	A	結着樹脂1	1.40	1.40	1.7	91	92
実施例8	C	結着樹脂1	1.38	1.40	1.8	91	91
実施例9	D	結着樹脂1	1.37	1.41	1.4	90	92
実施例10	E	結着樹脂1	1.40	1.40	0.9	89	90
実施例11	F	結着樹脂1	1.40	1.41	1.1	92	92
実施例12	G	結着樹脂1	1.32	1.42	2.3	86	88
比較例1	B	比較用結着樹脂1	1.12	1.15	3.8	72	74
比較例2	B	比較用結着樹脂2	1.27	1.30	5.7	78	80
比較例3	B	比較用結着樹脂3	1.19	1.21	2.1	87	76
比較例4	B	比較用結着樹脂4	0.89	0.93	6.3	73	71
比較例5	B	比較用結着樹脂5	0.91	0.99	4.8	75	78
比較例6	B	比較用結着樹脂6	1.02	1.04	5.5	69	77
比較例7	a	結着樹脂1	1.01	1.12	6.1	63	78
比較例8	b	結着樹脂1	0.80	0.98	5.9	68	75
比較例9	c	結着樹脂1	1.35	1.37	3.3	73	72
比較例10	d	結着樹脂1	1.20	1.23	5.7	70	71
比較例11	e	結着樹脂1	0.77	1.21	5.3	67	76
比較例12	f	結着樹脂1	1.10	1.30	6.5	71	69
比較例13	g	結着樹脂1	1.05	1.14	5.0	68	76
比較例14	h	結着樹脂1	1.29	1.35	7.0	75	75
比較例15	i	結着樹脂1	0.78	0.90	4.9	64	69
比較例16	j	結着樹脂1	1.22	1.28	5.8	73	74

【0201】

【発明の効果】本発明によれば、上記の如く磁性トナーが含有する磁性酸化鉄粒子と結着樹脂の組成及び構造をコントロールすることにより、結着樹脂中での磁性酸化鉄粒子の分散状態や、特にトナー粒子表面に露出する磁

性酸化鉄の存在状態や吸湿特性が大幅に改善され、使用環境の影響を受けずに長期にわたって安定した転写性を示し、かつ流動性や現像性に優れたトナーを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の画像形成方法を実施し得る画像形成装置の概略的説明図である。

【図2】本発明のプロセカートリッジの概略的説明図である。

【図3】低架橋度ポリエステル樹脂組成物の ^{13}C -NMRスペクトルを示す。

【図4】スチレン・2-エチルヘキシルアクリレート共重合体の ^{13}C -NMRスペクトルを示す。

【図5】本発明の結着樹脂(1)の ^{13}C -NMRスペクトルを示す。

【図6】本発明に係る結着樹脂(1)の酢酸エチル可溶成分の ^1H -NMRスペクトルを示す。

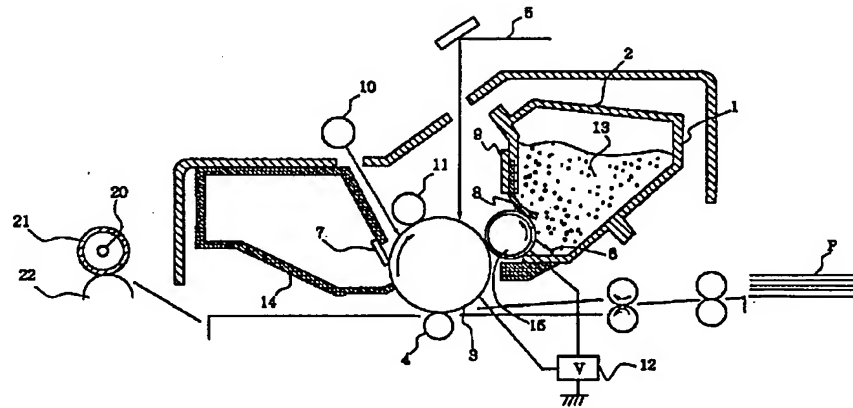
【図7】本発明に係る結着樹脂(1)の酢酸エチル不溶成分の ^1H -NMRスペクトルを示す。

【図8】PO-BPAのPO基の ^1H -NMRシグナルの帰属を示す説明図である。

【符号の説明】

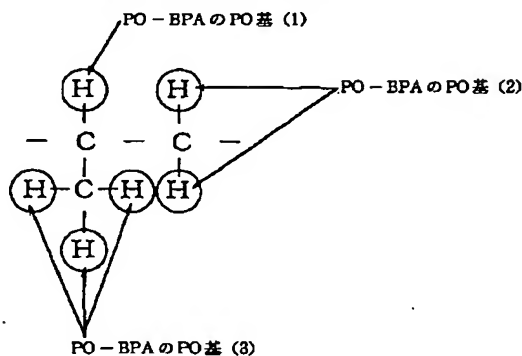
- 1 現像装置
- 2 トナー容器
- 3 静電潜像保持体(感光体ドラム)
- 4 転写手段
- 5 レーザー光又はアナログ光
- 6 トナー担持体(現像スリーブ)
- 7 クリーニングブレード
- 8 規制ブレード
- 11 一次帯電手段
- 12 バイアス印加手段
- 13 磁性トナー
- 14 クリーニング手段
- 15 磁界発生手段
- 18 プロセカートリッジ
- 20 加熱体
- 21 定着ローラー
- 22 加圧ローラー

【図1】

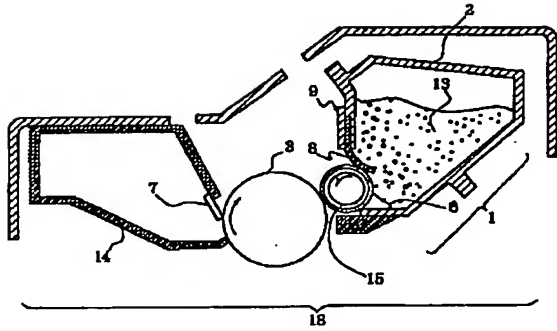


【図8】

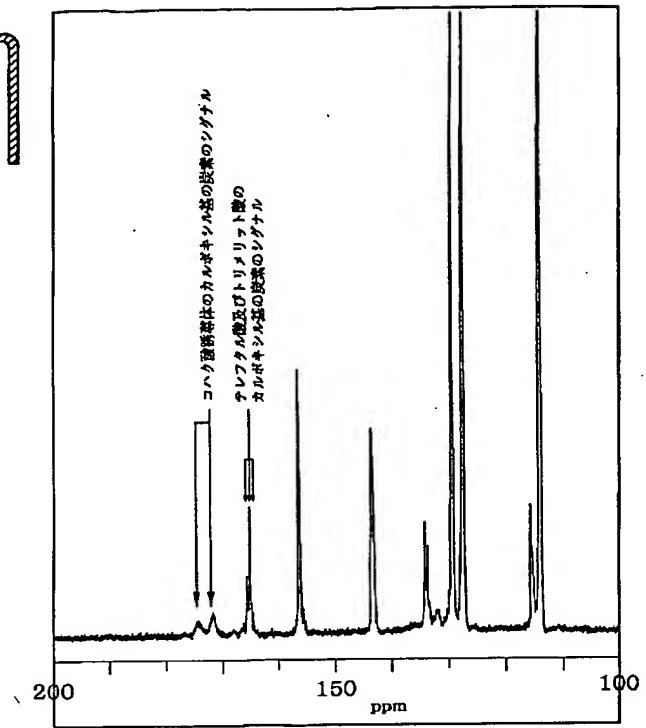
PO-BPAのPO基の ^1H -NMRシグナル帰属



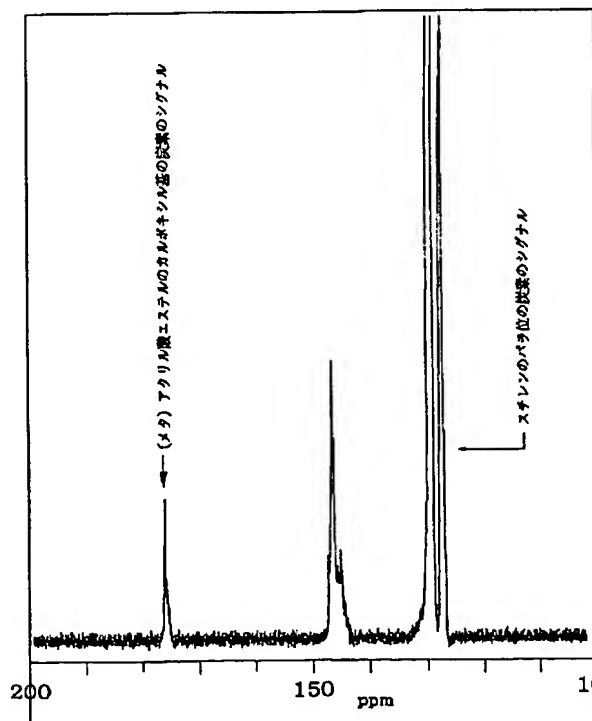
【図2】



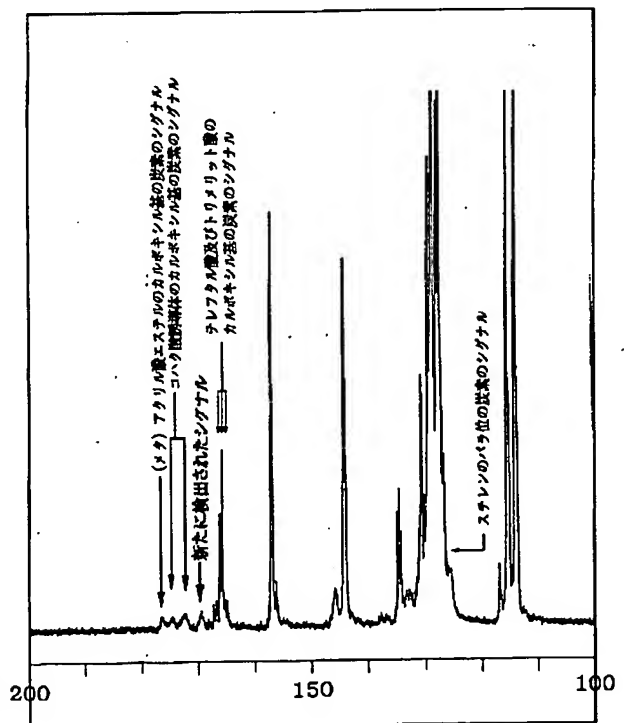
【図3】



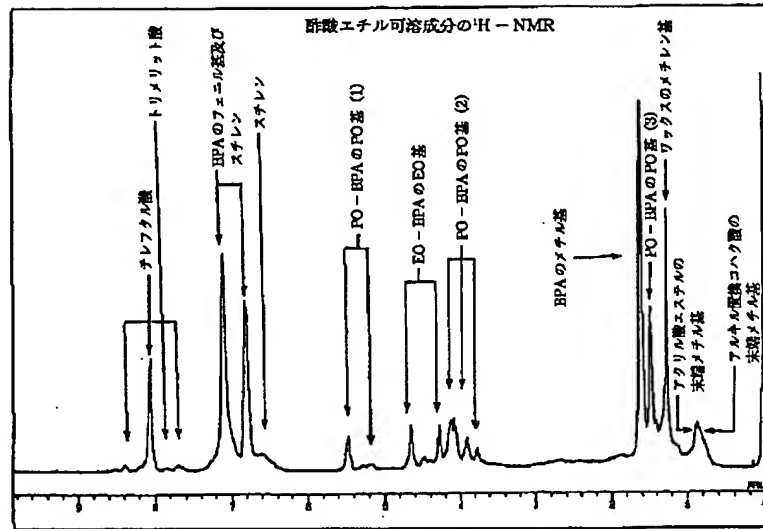
【図4】



【図5】



【図6】



【図7】

